

N^{os} 1 à 3

Janvier-Mars 1948

Tome LXXI

71-72

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ FRANÇAISE
DE
MINÉRALOGIE

(ANCIENNE SOCIÉTÉ MINÉRALOGIQUE DE FRANCE)

Fondée le 21 Mars 1878

RECONNUE COMME ÉTABLISSEMENT D'UTILITÉ PUBLIQUE PAR DÉCRET
DU 2 FÉVRIER 1886



PARIS
LIBRAIRIE MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, Boulevard Saint-Germain, 120

—
1948 -419

SOMMAIRE

	Pages
Assemblée générale extraordinaire du 13 novembre 1947.....	1
Compte rendu de la séance du 8 janvier 1948.....	2
— — du 12 février 1948.....	8
— — du 11 mars 1948.....	10
<i>Acta Crystallographica</i>	14
A.-J. ROSE. — Améliorations apportées à l'obtention des spectres Debye et Scherrer	15

Le **Tome XXII^e** (1899) étant épuisé, il était impossible depuis plusieurs années de se procurer la collection complète du Bulletin de la Société Française de Minéralogie.

Ce Tome XXII^e vient d'être réimprimé par un procédé photomécanique qui assure la fidélité dans la reproduction des photogravures aussi bien que du texte.

Il est donc possible de se procurer des **Collections complètes** et des numéros séparés du Tome XXII^e.

S'adresser à notre librairie **MASSON et Cie, 120, Boulevard Saint-Germain, Paris (6^e)**.

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1948. — BULLETIN DE JANVIER-MARS.

**Assemblée Générale Extraordinaire
du 13 novembre 1947.**

Une Assemblée Générale extraordinaire de la Société Française de Minéralogie s'est tenue le 13 novembre 1947, sous la présidence de M. J. ORCEL, Vice-Président, M. A. PORTEVIN, Président, s'étant fait excuser.

L'ordre du jour portait sur la modification de quelques articles des Statuts.

En ouvrant la séance, M. le Président fait observer que le quorum exigé par l'article 15 des Statuts est atteint et passe immédiatement au vote des modifications proposées dont copie a été envoyée à chacun des membres résidant à Paris un mois avant la réunion de l'Assemblée.

ARTICLE I. — *Ancien texte.* L'Association dite Société Française de Minéralogie, fondée..., etc.

Texte proposé. L'Association dite Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, fondée..., etc.

Cette modification est adoptée à l'unanimité des membres présents.

ARTICLE II. — *Ancien texte.* La Société se compose de membres honoraires, de membres perpétuels et de membres ordinaires en nombre illimité.

.....
La Société, sur la proposition..., etc.

m 5349
08
3

Texte proposé. La Société se compose de membres honoraires, de membres perpétuels, de membres bienfaiteurs et de membres ordinaires en nombre illimité...

Le titre de membre bienfaiteur est conféré à tout souscripteur ayant versé une somme au moins égale à 10.000 fr.

La Société, sur la proposition..., etc.

Cette modification est adoptée à l'unanimité des membres présents.

ARTICLE III. — *Ancien texte.* La Société est administrée..., etc. ... et par un Conseil composé de six membres résidents.

Texte proposé. La Société est administrée..., etc. ... et par un Conseil dont font partie, de droit, les anciens présidents de la Société et comprenant en plus six membres résidents.

Cette modification est adoptée à l'unanimité des membres présents. L'ordre du jour étant épuisé, le Président lève la séance.

Séance du 8 janvier 1948.

PRÉSIDENCE DE M. A. PORTEVIN, PRÉSIDENT SORTANT,
PUIS DE M. J. ORCEL, NOUVEAU PRÉSIDENT.

En ouvrant la séance, M. A. Portevin donne la parole à M. A. Randoin, pour la lecture du rapport financier annuel.

Compte de l'exercice 1947.

RECETTES NORMALES

Cotisations arriérées, de l'année, et de membres à vie.	20.766 fr 00
Intérêts du fonds de réserve	900 » 00
Subvention du Ministère de l'Éducation Nationale..	7.000 » 00
Total.....	28.666 » 00

DÉPENSES

Bulletin : impression et port.....	378.436 » 00
Frais de bureau, de correspondance.....	10.826 » 00
Indemnité au garçon de salle.....	1.500 » 00
Société générale : droits de garde et d'encaissement.....	252 » 00
Assurances contre l'incendie.....	507 » 00
Cotisation à la Fédération française des Sociétés de Sciences naturelles.....	400 » 00
Achat de rente 3% (cotisation de membres à vie)..<	20.375 » 00
Total.....	<u>412.236 » 00</u>

RECETTES EXCEPTIONNELLES

Abonnements au Bulletin et ventes de collections du Bulletin.....	234.541 » 00
Don anonyme.....	250.000 » 00
Total.....	<u>484.541 » 00</u>

BALANCE

En caisse et à la Caisse d'Épargne, au 1 ^{er} janvier 1947.	113.264 » 00
Recettes normales de l'exercice 1947.....	28.666 » 00
Recettes exceptionnelles.....	<u>484.541 » 00</u>
Total.....	626.471 » 00
En caisse et à la Caisse d'Épargne, au 1 ^{er} janvier 1948.	214.235 » 80
Dépenses de l'exercice 1947.....	<u>412.236 » 00</u>
Total.....	626.471 » 80

M. JOURDAIN lit ensuite le rapport des membres de la commission de comptabilité : « Les membres de la commission de comptabilité, MM. Gaudefroy, Saucier et Jourdain ont examiné les comptes de l'exercice 1947 et ont constaté leur parfaite régularité ; ils proposent d'adresser à M. A. Randoin les remerciements de la Société. »

Cette proposition est adoptée à l'unanimité des membres présents.

On procède ensuite au dépouillement du scrutin pour l'élection du Président et de deux Vice-Présidents pour l'année 1948.

Résultats du scrutin. Ont obtenu :

Pour la Présidence :	M. J. ORCEL.....	72 voix
	M. R. HOCART.....	11 »
	Bulletin nuls.....	2 »
Pour la Vice-Présidence :	M. G. CHAUDRON....	79 voix
	M. H. BRASSEUR....	82 »
	M. J. DE LAPPARENT.	3 »
	Divers.....	5 »

M. J. ORCEL est proclamé Président, MM. CHAUDRON et BRASSEUR, Vice-Présidents.

Les membres sont ensuite invités à élire trois membres du Conseil en remplacement de MM. J. WYART, G. CHAUDRON et J. BÉNARD, membres sortants.

MM. R. FAIVRE, H. SAUCIER et M. DÉRIBÉRÉ, sont nommés à l'unanimité.

M. RANDOIN, Trésorier, est renouvelé dans son mandat pour deux ans.

M. le Président prend alors la parole. Il remercie le Président sortant, M. A. Portevin, de la constance avec laquelle il a présidé les réunions de la Société et se félicite de voir, par une heureuse innovation, appeler un membre étranger au poste de Vice-Président.

A cette occasion, il s'associe avec tous les membres présents pour envoyer à M. H. BRASSEUR, Professeur à l'Université de Liège, l'hommage de la Société.

M. J. ORCEL rappelle ensuite que la Société Française de

Minéralogie entre dans sa 70^e année. Il rappelle qu'en 1880 elle comptait 175 membres, 212 en 1885, puis après une baisse sensible réduisant son effectif jusqu'à 155 en 1910, il note un accroissement continu arrivant à 264 membres en 1945. Il n'est pas douteux que ce renouveau d'intérêt pour la Minéralogie ne soit en grande partie dû à la découverte des rayons X de Laue, en 1912, qui devait amener de tels bouleversements dans l'étude de la structure des corps cristallisés.

Il souhaite enfin que de nouveau le *Bulletin*, seul lien véritable entre les différents membres, puisse paraître avec une fréquence accrue, et propose d'adjoindre à celui-ci une revue des publications étrangères, ainsi qu'une rubrique critique traitant des minéraux nouveaux.

M. J. ORCEL fait ensuite part à la Société que pour donner suite aux modifications des statuts qui ont été décidées dans l'Assemblée Générale extraordinaire du 13 novembre 1947, les membres de la Société Française de Minéralogie, réunis aujourd'hui en Assemblée Générale, doivent habilitier deux membres parmi eux pour prendre toutes décisions utiles relatives à ces modifications.

MM. J. ORCEL, Président, et Ph. OLMER, Secrétaire, sont désignés à l'unanimité.

M. J. ORCEL annonce ensuite à l'Assemblée la mort de deux de ses membres, M. DROPSY et M. JAEGER. En quelques mots, il retrace la vie et les travaux de ses deux membres et prie le Secrétaire de bien vouloir faire parvenir aux familles les sincères condoléances des membres présents.

Membres nouveaux.

Le British Museum, (Natural History), présenté à la dernière séance, est proclamé membre de la Société.

Présentation.

Laboratoire de Géologie de l'École Nationale d'Agriculture de Montpellier, présenté par MM. Gèze et Wyart.

M. G. TCHIMICHKIAN, Ingénieur-Géologue, minéralogiste à la Régie Autonome des Pétroles, présenté par MM. Pérébaskine et Saucier.

M. A. ROQUES, maître de Conférences à l'Université de Clermont-Ferrand, présenté par MM. Jung et Wyart.

Communication.

M. P. OLMER fait une communication sur la diffusion des rayons X dans l'aluminium et les renseignements que l'on peut en tirer pour l'évaluation des constantes élastiques.

M. Olmer expose tout d'abord quelques résultats de la théorie de l'agitation thermique des solides. Il montre que cette agitation n'est pas incohérente, mais peut se résoudre en une série d'ondes d'agitation thermique, soit de fréquence élevée, constituant les « ondes optiques », soit de fréquence plus faible et constituant les « ondes acoustiques » qui se propagent sensiblement à la vitesse du son.

Par suite du caractère discontinu de la matière, il fait ressortir certaines particularités de ces ondes, et notamment le certain arbitraire avec lequel on peut choisir leur vecteur de propagation et leur longueur d'onde.

En dehors des réflexions sélectives de Bragg, M. Olmer montre que les perturbations apportées par ces ondes d'agitation thermique peuvent provoquer une diffusion faible, mise en évidence par Laval et également étudiée théoriquement par lui, qui correspond en somme à une réflexion sélective des rayons X sur certaines familles de plans d'onde élastiques.

En se gardant de tout formalisme rigoureux, et très simplement, M. Olmer montre comment, de l'étude de l'intensité diffusée dans une certaine direction, on peut déduire la vitesse d'une onde acoustique longitudinale ou transversale.

Les résultats obtenus montrent que les vitesses de ces ondes sont loin d'être constantes avec la longueur d'onde, comme le veut d'ailleurs la théorie. Mais alors que les ondes transversales ont une dispersion des vitesses correspondant à une dispersion de fréquence sinusoïdale, les ondes longitudinales s'en écartent beaucoup. Ceci prouve que dans le calcul des interactions entre les différents atomes, on ne peut plus, pour les ondes longitudinales tout au moins, négliger l'action des voisins plus éloignés par rapport aux 12 plus proches voisins.

Enfin M. Olmer indique brièvement comment, à partir de ses résultats expérimentaux, il a pu retrouver le spectre des vibrations propres du cristal et obtenir ainsi, par une voie certes détournée, une valeur de la chaleur spécifique de l'aluminium en excellent accord avec les nombres expérimentaux classiques.

MM. Laval, Guinier et Crussard prennent part à la discussion.

M. le Président remercie M. Olmer de son exposé et espère que celui-ci paraîtra prochainement, sous une forme moins schématique dans les pages du *Bulletin*.

Présentation d'échantillons.

M. N. BOUBÉE présente des cristaux de Sanidine provenant des environs de Besse-en-Chandesse (Puy-de-Dôme) remarquables par leurs grandes dimensions et l'excellence de leur état.

Les cristaux simples mesurent de 2,5 cm. à 5,5 cm. Les cristaux maclés de 5 à 8,5 cm.

M. ORCEL présente enfin de beaux échantillons d'aütunite et de chalcolite en provenance de gisements français ainsi que quelques beaux échantillons de bétafite de Madagascar.

Séance du 12 février 1948.

PRÉSIDENCE DE M. J. ORCEL, PRÉSIDENT.

Membres nouveaux.

Le Laboratoire de Géologie de l'École Nationale d'Agriculture de Montpellier, MM. G. TCHIMICHKIAN et ROQUES présentés à la dernière séance, sont proclamés membres de la Société.

Présentations.

MM. ORLIAC, chef de travaux au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse, présenté par MM. Capdecombe et J. Orcel.

M. SEGUELA, assistant de minéralogie, Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse, présenté par MM. Capdecombe et J. Orcel.

M. J. FARRAN, docteur ès sciences, Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Toulouse, présenté par MM. Capdecombe et J. Orcel.

En ouvrant la séance, le Secrétaire communique aux membres présents une lettre de M. H. Brasseur, nommé Vice-Président pour 1948, dans laquelle il le prie de bien vouloir transmettre aux membres de la Société Française de Minéralogie ses remerciements pour l'honneur qui lui a été fait.

Communications.

M^{lle} Th. POBÉGUIN fait une communication sur « les tartrates neutres de calcium, dérivés de l'acide tartrique droit ».

Cet exposé n'aborde que les aspects généraux du problème et les expériences de déshydratation, l'étude des structures moléculaires devant être traitée dans une prochaine séance.

Après avoir montré la présence de deux tartrates neutres de calcium, le tétrahydrate stable et l'hexahydrate instable chez une Commelinacée, le *Zebrina pendula*, M^{lle} Pobéguin envisage le comportement *in vitro* de ces deux hydrates, ainsi que les produits de leur déshydratation et de leur réhydratation.

Les courbes obtenues montrent qu'en plus de corps mal définis, instables et transitoires, on peut constater l'existence d'aiguilles à 4 H₂O, (dérivées directement des formes en aiguille à 6 H₂O), et de deux produits d'aspect cotonneux, à 4 et 1 H₂O, obtenus par réhydratation de l'hexahydrate déshydraté.

Il semble que la limite de déshydratation que l'on ne puisse franchir sans provoquer la décomposition du tartrate soit un hydrate à 1/4 de molécule d'eau. Le sel anhydre n'existe pas.

M^{lle} Pobéguin montre ensuite que chez *Zebrina pendula* les cristaux de tartrate ne se forment pas dans les cellules et ne préexistent pas dans le végétal à l'état normal, mais qu'ils apparaissent à la suite de lésions naturelles ou expérimentales.

Cet exposé fait d'ailleurs l'objet d'un mémoire qui paraîtra dans un prochain numéro du *Bulletin*.

Le Président remercie M^{lle} Pobéguin de son intéressante communication.

Présentation d'échantillons.

M. GEOFFROY présente quelques magnifiques échantillons de scaléonèdres de calcite, maelés suivant l'axe ternaire, et mesurant de 30 à 40 cm. de long.

Ces cristaux proviennent de Louvern   (Mayenne), de la carrière dite de la gare, où l'on rencontre dans un calcaire noir marmoréen des poches de plusieurs mètres de dimensions, tapissées de ces scal  no  dres. On y rencontre également de beaux échantillons de fluorine, ayant 1/2 cm. de côté, et présentant des zones d'accroissement diversement colorées.

Séance du 11 mars 1948.

PRÉSIDENCE DE M. J. ORCEL, PRÉSIDENT.

Membres nouveaux.

MM. ORLIAC, SEGUELA et FARRAN, présentés à la dernière séance, sont proclamés membres de la Société.

Présentation.

M. M. HILLY, ingénieur géologue au Service de la Carte Géologique d'Algérie, présenté par MM. Roubault et Royer.

M. G. MILLOT, chef de Travaux à la Faculté des Sciences,   cole Supérieure de Géologie appliquée de Nancy, présenté par MM. Roubault et J. Orcel.

MM. J. CASTERAN, J. MESTRAUD, P. BAILLY, A. BOYER, M. CHAPUT, A. SARCIA, S. JANI  K, R. SENTENAC, J. MOUTON, J. GUIGUES, A. POUGHON, M. DURAND, L.-J. LAPLAINE,

J. COSSON, J.-J. HAUSKNECHT, R. BODO, C. COLSON, élèves à l'École Supérieure de Géologie Appliquée de Nancy, présentés par MM. Roubault et J. Orcel.

En ouvrant la séance, M. J. ORCEL fait part aux membres présents du décès de M. PELLOUX, professeur de Minéralogie à l'Université de Gênes et membre de la Société Française de Minéralogie depuis 1920. Il prie le Secrétaire de transmettre à la famille de ce dernier les sincères condoléances de la Société.

M. J. ORCEL présente une note de M. G. JOURAVSKY sur « la composition minéralogique des arséniures cubiques ». Cette note paraîtra dans un prochain numéro.

Communications.

Au nom de MM. J. LECOMTE et J. WYART et en son nom propre, M^{lle} Th. POBÉGUIN fait une communication sur l'étude en infra-rouge et aux rayons X des tartrates neutres droits de calcium.

Cet exposé fait suite à une étude plus générale exposée dans la dernière séance.

Après avoir signalé les principaux caractères cristallographiques de l'hexahydrate et du tétrahydrate, M^{lle} Pobéguin montre que les diagrammes de poudre des tartrates à 6 et à 4 molécules d'eau sont nettement différents ; en suivant la déshydratation, on constate qu'à partir de 4 molécules d'eau les diagrammes restent semblables tout en devenant de plus en plus faibles. Ceci indique que le départ de l'eau ne modifie pas le réseau cristallin, mais qu'il entraîne une diminution de cristallinité considérable à partir du sel à 1 molécule d'eau ; le phénomène est réversible.

Les spectres infra-rouges confirment ces faits et permettent de plus de préciser qu'il y a un changement dans les liaisons de l'eau et du sel à partir de 3 molécules d'eau, et que la perte d'eau se fait sur l'ensemble du corps.

Ces expériences permettent d'affirmer qu'à partir de 4 molécules d'eau on a affaire, dans le cas des tartrates neutres de Ca, à de l'eau zéolitique et qu'il n'y a vraisemblablement pas d'hydrates définis, mais des tendances à des équilibres plus ou moins stables pour certaines quantités d'eau, équilibres qui varient avec les conditions d'expériences.

Cet exposé, qui fera l'objet d'un mémoire paraissant dans un prochain bulletin, est suivi d'une discussion à laquelle prennent part MM. Chaudron, Mauguin, Lecomte et Wyart.

M. le Président remercie M^{lle} Pobéguin de son intéressante communication.

M. R. FAIVRE fait au nom de M. CHAUDRON et en son nom propre une communication sur la décomposition thermique des cristaux mixtes de carbonates alcalino-terreux.

Chauffés à une température aussi basse que possible, les cristaux mixtes de carbonates alcalino-terreux se décomposent en libérant seulement l'oxyde du métal dont le carbonate est le plus facilement dissociable.

Un mécanisme de diffusion préparatoire à la décomposition a pu être mis en évidence grâce à des clichés de diffraction de rayons X dans le cas des cristaux mixtes de CO_3Sr et CO_3Ba . Il faut rapprocher cette étude de celle de M^{lle} Fagueret sur la dissociation de la dolomie.

Après une discussion où interviennent MM. Mauguin,

Wyart, M^{lle} Caillère et M. Chaudron, M. J. Orcel remercie MM. Chaudron et Faivre de leur exposé.

M. G. DEICHA présente à la Société un court mémoire sur la répétition des macles et les conditions de cristallisation. Choisisant Cl_2Ba , 2 H_2O comme exemple d'espèce offrant des assemblages mimétiques embarrassants (Des Cloiseaux) constitués par un empilement de lamelles hémitropes (G. Wyruboff), M. Deicha montre que ces macles sont d'autant plus fines que la solution mère est plus sursaturée.

Des individus cristallins non maclés, de faciès simplifié, peuvent par contre être obtenus dans les conditions voisines de l'état d'équilibre. L'étude cristallogénétique expérimentale permet d'ailleurs d'observer des macles nouvelles.

M. le Président félicite M. Deicha pour son travail qui paraîtra dans un prochain numéro du *Bulletin*.

ACTA CRYSTALLOGRAPHICA

Acta Crystallographica, nouveau périodique de cristallographie, créé récemment par l'Union Internationale de Cristallographie, vient de paraître.

Son but est de publier les mémoires qui concernent la cristallographie dans son sens le plus large, c'est-à-dire l'étude des propriétés physiques et chimiques de la matière intimement liée à son arrangement atomique. *Acta Crystallographica* intéresse ainsi le chimiste, le physicien, le métallurgiste, le minéralogiste et le biologiste.

Il publie des mémoires en anglais, allemand, français et russe.

Le prix de l'abonnement est £ 2.10 s.

Celui-ci peut être pris par l'intermédiaire d'un libraire, ou : à la « Cambridge University Press » 200 Easton Road, LONDON, N. W. 1., Angleterre, ou : à « The American Institute of Physics » 57 East 55th Street, NEW-YORK 22, N. Y., U. S. A.

AMÉLIORATIONS APPORTÉES A L'OBTENTION DES SPECTRES DEBYE ET SCHERRER

Contribution à l'étude de l'oxyde de zinc actif.

PAR A.-J. ROSE,

Chargé de Recherches au Centre National
de la Recherche Scientifique.

Les spectres de rayons X obtenus avec une chambre ordinaire placée devant le rayonnement filtré d'un tube, suffisent en général pour résoudre les problèmes qui se posent couramment en radiocristallographie. Mais, dès que l'on veut pousser dans les détails l'analyse des diagrammes, il est nécessaire d'opérer avec beaucoup plus de soins, de telle façon que de nouveaux phénomènes puissent être observables.

C'est dans ce but que nous avons fait l'étude du spectrographe que nous allons décrire.

Nous avons appliqué cette méthode à l'étude de l'oxyde de zinc actif. Les catalyseurs d'hydrogénation et en particulier l'oxyde de zinc, utilisé dans la synthèse du méthanol, ont fait l'objet de nombreuses études. Suivant les auteurs, l'activité catalytique dépend de divers facteurs ; la dispersion des particules peut être soit un facteur favorable prépondérant (1) (2), soit d'importance secondaire (3), soit indépendant (4) ou même nocif (5). La température en jouant un rôle sur l'agglomération des particules (6), l'adsorption gazeuse (7), certaines variations dans la structure cristalline (9) (4), certaines perturbations physiques (10) (11) (12),

la formation de centres dits « actifs », peuvent influencer de façons différentes.

Un autre facteur qui agit considérablement sur le comportement d'un catalyseur, est la nature des substances qui ont servi à les préparer. En particulier, dans le cas de l'oxyde de zinc, A. Schleede, M. Richter et W. Schmidt (13), ont remarqué que si l'oxyde provient du nitrate il est inactif, alors que s'il vient du carbonate il est au contraire très actif. Nous avons essayé, au moyen de spectres Debye et Scherrer obtenus aussi soigneusement que possible, de déceler les particularités de ces deux corps, particularités pouvant être invoquées pour expliquer l'activité catalytique de l'oxyde de zinc.

La division du travail sera la suivante :

1^{re} partie : Description du spectrographe apportant des améliorations à la méthode Debye et Scherrer. — Étude des spectres.

2^e partie : Préparation chimique des deux oxydes de zinc ayant des propriétés différentes :

- a) par dissociation du carbonate (oxyde catalytique) ;
- b) par dissociation du nitrate (oxyde non catalytique).

3^e partie : Étude aux rayons X des deux oxydes :

- a) dissociation d'un cristal unique de smithsonite ;
- b) réseaux supplémentaires de faible intensité observés :
 - 1) dans le cas du carbonate,
 - 2) dans le cas du nitrate ;
- c) mesure précise des paramètres de l'oxyde de zinc provenant :
 - 1) de la dissociation du carbonate,
 - 2) de la dissociation du nitrate ;
- d) étude de l'élargissement des raies des spectres Debye

et Scherrer donnés par l'oxyde provenant de la dissociation du carbonate de zinc.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie à la Sorbonne.

Que M. Ch. Mauguin, membre de l'Institut, directeur du Laboratoire veuille bien accepter l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a toujours réservé et l'intérêt qu'il a pris à ce travail.

Je remercie aussi tout particulièrement M. J. Wyart professeur à la Sorbonne qui a dirigé mes recherches, qui a constamment suivi mes efforts et m'a toujours encouragé en me prodiguant de judicieux conseils. Qu'il veuille bien croire ici à mon entier dévouement.

Je suis également reconnaissant à tous les amis qui ont collaboré à ce travail dans le meilleur esprit de franche camaraderie.

PREMIERE PARTIE

DIAGRAMMES EN RAYONNEMENT RIGOREUSEMENT MONOCHROMATIQUE

CHAPITRE PREMIER

En général les spectres de genre type Debye-Scherrer, satisfaisants pour le rayonnement donné de l'anode cathode, sont insuffisamment purs éliminant la raie $K\alpha_1$. Mais on peut obtenir comme on verra les raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ tout un spectre continu de radiations qui rend le cliché et empêche d'observer les phénomènes de haute tension. Souvent on trouve également les raies L dues au de la pellicule de l'aplatissant produite par la diffusion sur l'anode cathode.

L'utilisation d'un rayonnement rigoureusement monochromatique présente de grands avantages. Comme on va adjoindre une chambre à ionisation à un monochromateur de Debye-Scherrer les diagrammes de rayonnement sont obtenus plus clairs et précis. Comme dans le montage les diagrammes ne sont jamais recouverts et ne présentent en général qu'un très petit nombre de raies. On obtient par suite l'absence de perturbation des raies dues à quelque raie. De plus, il n'est pas possible d'obtenir localement le vide correct au montage de Debye-Scherrer. Ce vide correct est rigoureusement obtenu par la haute tension. L'angle utile est proportionnel à l'écartement de l'aplatissant.

Nous avons essayé de réaliser le dispositif qui nous

allons décrire, d'apporter aux diagrammes les améliorations suivantes :

1° Élimination, non seulement de la diffusion due aux radiations du fond continu, mais aussi de toute diffusion parasite ; élimination de la radiation $K\alpha_2$; il est ainsi possible :

a) de travailler avec une longueur d'onde rigoureusement définie (λ_0) ;

b) de faire apparaître des phénomènes de très faible intensité en prolongeant les temps de pose ;

c) d'observer, au voisinage du faisceau direct, des raies de diffraction, correspondant à de très grands intervalles réticulaires.

2° Orientation en une seule pose du spectre tout entier $0^\circ < \varphi < 90^\circ$.

3° Orientation de raies de diffraction aussi fines que possible permettant des points précis dans les mesures, et une bonne sélectivité.

4° Définition rigoureuse des conditions géométriques permettant :

a) de connaître la répartition de l'énergie sur chacune des raies du spectre ;

b) de savoir à quel endroit des raies doivent être faits les pointés dans les lectures ;

c) de calculer avec précision les longueurs réticulaires, même pour les faibles angles de diffraction ;

d) de faire une étude sur l'élargissement des raies de certaines substances.

CHAPITRE II

1. Méthode utilisée.
2. Description de l'appareillage.

1. Méthode utilisée.

Nous nous sommes servis, comme source de rayons X, de la fente de focalisation donnée par un monochromateur

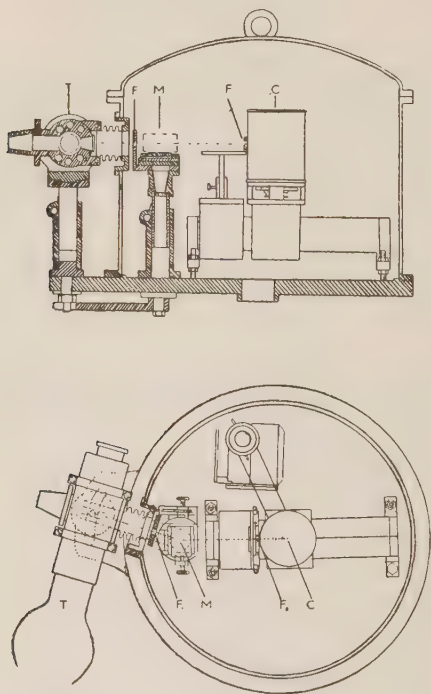


FIG. 1.

T, tube à rayons X ; M, monochromateur ; F, F, fentes ; C, chambre.

à lame cristalline courbée ; nous avons placé la chambre de diffraction cylindrique de telle façon que cette

source linéaire et fine se trouve sur une génératrice du cylindre de la chambre et que le faisceau de rayons X divergent baigne entièrement le bâtonnet de substance à étudier dont l'axe coïncide avec celui de la chambre. Tout le système : monochromateur, chambre, moteur assurant la rotation de l'échantillon, est placé dans une cuve où l'on peut faire le vide, le faisceau de rayons X ne parcourant aucun trajet dans l'air (fig. 1) et (pl. I, fig. 1 et 2). Cette cuve, suffisamment grande, a l'avantage de permettre l'utilisation, dans le vide ou dans une atmosphère gazeuse quelconque, de tous les dispositifs expérimentaux les plus couramment employés.

2. Description de l'appareillage.

A. Le tube à rayons X.

On s'est servi d'un tube démontable Beaudoin, avec une cathode ordinaire, sans dispositif à concentration électrostatique. Cependant pour obtenir un point d'impact brillant, homogène et de surface réduite (ceci est indispensable comme nous le verrons plus loin pour avoir un faisceau lumineux réfléchi par le monochromateur), nous avons utilisé un filament ayant la forme d'un enroulement conique, épousant sensiblement les surfaces équipotentiellles, l'ouverture du cône tournée vers l'anticathode et enfoncé de 4 mm. dans la cupule de concentration. De cette façon le foyer est circulaire, de diamètre 1,4 mm. L'anticathode, en cuivre, étant inclinée de 6°, le foyer optique, vu de M a pour dimensions 1,4 mm. \times 0,14 mm. La figure 1 bis donne la reproduction du foyer dans le cas du filament décrit et dans le cas du filament spi-



a



b

FIG. 1 bis.
Foyer
du tube X 3.

- a) Cas du filament spiralé.
- b) Cas du filament à enroulement conique.

ralé sur un cylindre d'axe perpendiculaire à l'axe de la cathode.

Afin de bien définir les conditions dans lesquelles nous avons obtenu les diagrammes nous donnons rapidement les résultats de l'étude de l'alimentation du tube. Le schéma de montage est donné dans la figure 2.

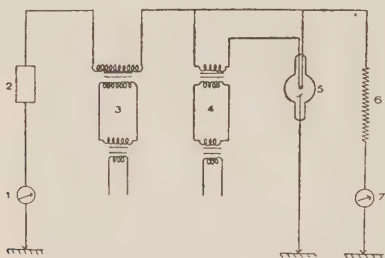
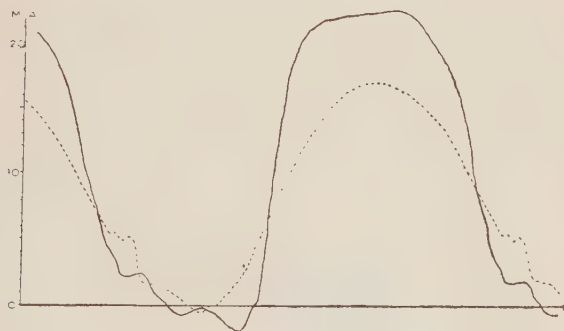


FIG. 2. — Schéma du montage de l'installation.

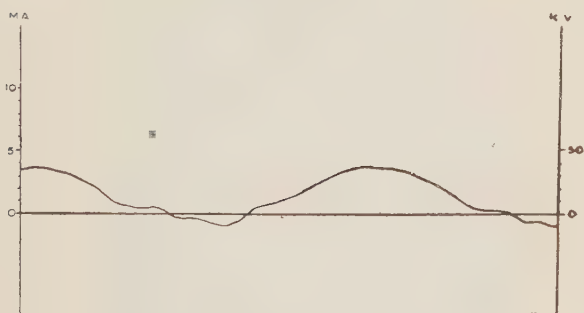
- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1 et 7 : milliampéremètres ; | 4 : transformateur de chauffage du filament ; |
| 2 : soupape ; | 5 : tube à rayons X ; |
| 3 : transformateur de haute tension ; | 6 : résistance de 10 mégohms. |

Un oscillographe Dubois placé en série avec le tube sur le pôle sous tension du transformateur a permis d'étudier la forme et l'intensité du courant électronique qui traverse le tube, et l'influence des selfs (servant de résistance sur le primaire du transformateur de haute tension) (fig. 3 a). Placé en dérivation avec le tube derrière une résistance de 10 mégohms, il a permis de faire l'étude du voltage appliqué au tube (fig. 3 b). On voit que le réglage par selfs n'est pas avantageux quand on utilise un générateur en tension pulsée. Si le rendement de l'alimentation du transformateur est meilleur que dans le cas d'une résistance

purement ohmique le rendement du tube en rayons X en est par contre diminué.



a



b

FIG. 3.

a) étude du courant électronique traversant le tube. En trait plein : sans l'effet des selfs.

En pointillé : avec l'effet des sels ;

b) étude du voltage appliqué au tube.

Pour ne pas détériorer l'anticathode, nous nous sommes limités à 18 kilovolts efficaces et 9 milliampères efficaces.

B. Le monochromateur.

Nous avons utilisé un monochromateur classique à lame de quartz courbée sous un rayon de 0 m. 60, la réflexion se faisant sur les plans p ($10\bar{1}0$) d'intervalle réticulaire 3,3362 Å. Une fente F_1 (fig. 4) en plomb réglable en hauteur et en largeur limite l'ouverture du faisceau direct de telle sorte que seule la lame cristalline reçoive les rayons X et que toute diffusion par le support soit évitée. La diffusion

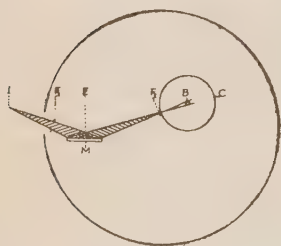


FIG. 4.

par les lèvres de la fente F_1 est éliminée grâce à un écran de plomb E. Une fente F_2 également réglable en hauteur et en largeur, au moyen de vis micrométriques, et dont les lèvres sont faites de fragments de calcite clivée, afin d'éviter toute diffusion parasite, est placée à la focalisation

Ce monochromateur est très lumineux mais son réglage est délicat ;

J. Laval a fait une étude approfondie de ce monochromateur (15). Ici nous rappellerons seulement les conditions essentielles qui permettent d'obtenir un faisceau intense :

1° Il faut d'abord avoir un foyer brillant et de petite dimension.

2° Il faut ensuite que la distance de ce foyer à la lame cristalline (déterminée pour une longueur d'onde donnée par le rayon de courbure de la lame) soit parfaitement réglée.

Dans ce cas le faisceau réfléchi est large et brillant (tous les rayons issus du foyer rencontrent la lame sous l'incidence convenable).

Une légère rotation du cristal l'éteint complètement. Il

est donc essentiel que le support du monochromateur soit rigidement lié au tube à rayons X.

Nous avons obtenu une bonne séparation des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ (fig. 4 bis). Elles ont une largeur de 0,003 mm. et leurs centres de gravité sont distants de 0,08 mm. Ainsi la fente F_2 permet d'éliminer non seulement toute diffusion parasite mais encore la radiation $K\alpha_2$. $K\alpha_1$ est ainsi isolé et, seul, est reçu par la substance à étudier.

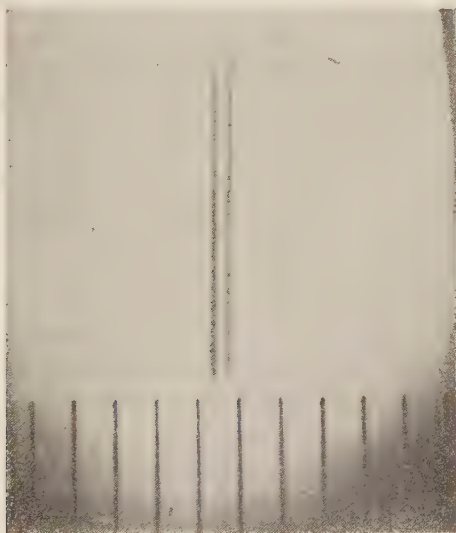


FIG. 4 bis. — Doublet $K\alpha_1$, $K\alpha_2$ donné par le monochromateur.
Distance entre 2 divisions de la règlette 0,2 mm.

Remarque. — Une rotation extrêmement faible de la lame cristalline fait varier simultanément l'intensité des radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$. Il est ainsi possible de diminuer considérablement l'intensité d'une radiation tout en conservant

à l'autre toute son énergie. Cet avantage peut être mis à profit pour éliminer $K\alpha_2$.

Harmoniques. — Le monochromateur peut réfléchir en même temps sous le même angle la longueur d'onde caractéristique λ (dans le premier ordre) et la longueur d'onde $\frac{\lambda}{2}$ (dans le deuxième ordre) qui existe dans le fond continu

quand la tension dépasse un certain seuil. Toutefois pour ne pas diminuer dans de trop grandes proportions l'intensité de la longueur d'onde il ne faut pas travailler avec un voltage trop réduit. Pour une tension de 18 kV. le rapport de l'intensité des radiations λ et $\frac{\lambda}{2}$ n'est que de $0,8 \cdot 10^{-3}$.

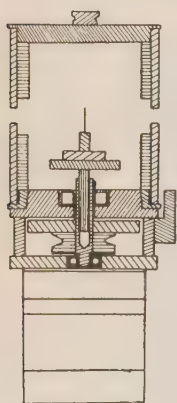


FIG. 5.

C. La chambre de diffraction.

En raison des difficultés matérielles occasionnées par la guerre, nous avons été obligés d'utiliser la chambre décrite sur le schéma suivant (fig. 5). Le film est serré entre deux coquilles demi-cylindriques et deux anneaux de 240 mm. de circonférence et de 100 mm. de hauteur. L'anneau inférieur porte un rodage conique permettant de placer le film toujours à la même position par rapport au bâtonnet de poudre. Mais il serait préférable, pour les mesures de grande précision, de rendre solidaires le socle dans lequel tourne la platine qui porte l'échantillon et les anneaux sur lesquels le film est enroulé. Pour avoir une excellente détermination du rayon de la chambre, nous avons ajouté à ces deux anneaux deux bagues cylindriques de diamètre

parfaitement calibré (76 mm. 60) et assurant un guidage parfait de la pellicule. Le collimateur a été supprimé ; le faisceau de rayons X traverse la chambre par deux fenêtres symétriques, la fenêtre d'entrée étant placée le plus près possible des lèvres de la fente F_2 de la calcite.

D. Le bâtonnet de poudre cristalline.

Pour ne pas avoir de temps de pose trop longs, il faut donner au faisceau réfléchi, la plus grande énergie possible, par conséquent utiliser une grande ouverture du monochromateur et recevoir toute cette énergie, sur la poudre cristalline. Nous sommes donc amenés à augmenter la section des bâtonnets utilisés généralement. Mais, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la largeur des raies du spectre est liée à la grosseur du bâtonnet et pour conserver une grande finesse de raies il ne faut pas employer des bâtonnets de section trop grande. Toutefois nous faisons remarquer que des bâtonnets de section nettement plus grande que celle que l'on utilise couramment donnent des diagrammes à raies encore plus fines que celles des diagrammes obtenus par la méthode ordinaire. Avec un bâtonnet de section 0,8 mm., nous avons obtenu, avec des substances bien cristallisées des raies dont la largeur varie de 0,08 mm. (pour les premiers angles de diffraction) à 0,13 mm. (pour les grands angles θ).

Fabrication des bâtonnets.

Pour avoir des bâtonnets parfaitement cylindriques, sans avoir à employer une trop grande quantité de matière, nous avons utilisé la technique suivante : un fil de verre de longueur 10 à 15 mm., et de section 0,6 mm., enduit

d'une légère couche de baume du Canada, est roulé dans la substance finement pulvérisée, entre deux plaques de verre jusqu'à ce que l'on obtienne la section désirée. Une mesure au microscope permet la vérification.

Centrage du bâtonnet.

Le bâtonnet doit tourner autour de son axe, celui-ci coïncidant avec l'axe de la chambre. Nous avons obtenu un réglage parfait (à 0,01 mm. près), rapide et sans déformation possible au moyen du dispositif suivant (fig. 6).

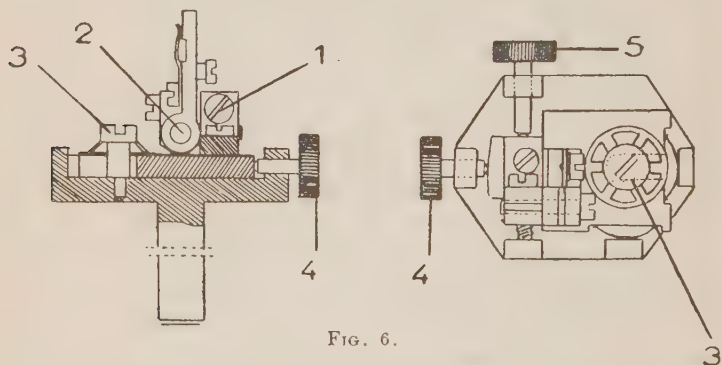


FIG. 6.

a) L'axe du bâtonnet doit d'abord être rendu parallèle à l'axe de la chambre. Ce réglage est obtenu comme on le fait couramment au moyen de deux rotations autour de deux axes perpendiculaires (1 et 2). Pour le réglage d'un cristal unique, il est plus commode d'utiliser une petite platine à déplacements curvilignes centrés sur la position du petit cristal. (Cette platine est en cours de réalisation au laboratoire.)

b) Ensuite l'axe du bâtonnet est amené en coïncidence avec l'axe de rotation du support (qui par construction doit être celui de la chambre) au moyen :

- d'une translation obtenue avec la vis micrométrique 4 ;
- d'une faible rotation autour du pivot 3, normale à la première translation, avec la vis micrométrique 5.

L'encombrement maxima de ce dispositif n'est que de 35 mm. en largeur et 25 mm. en hauteur⁽¹⁾.

CHAPITRE III

ÉTUDE GÉOMÉTRIQUE

1. Construction des rayons diffractés.
2. Étude de la largeur des raies.
3. Étude de la répartition de l'énergie sur une raie.

I. Construction des rayons diffractés.

Nous supposons d'abord que seule la surface du bâtonnet de section (C') réfléchisse les rayons X, c'est-à-dire que la substance a un coefficient d'absorption très grand. Considérons une section (C) de la chambre, perpendiculaire à son axe O au milieu S de la droite de focalisation du monochromateur (fig. 7).

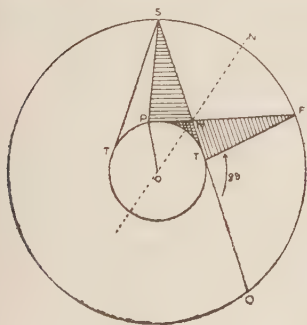


FIG. 7.

Soit R le rayon de la chambre ;
 ρ le rayon du bâtonnet ; ST ,
 ST' l'ouverture utile du faisceau
de rayons X et construisons
les rayons diffractés sous un

angle θ , d'un côté de la chambre (l'autre étant symétrique).

(1) Je remercie M. Gondet qui a bien voulu se charger de la réalisation de ce dispositif, aux Laboratoires de Bellevue.

a) *Cas des rayons extrêmes.*

Les rayons incidents extrêmes qui seront diffractés et reçus sur le film seront d'une part le rayon ST tangent au cercle C' tel que $\widehat{STF} = \pi - 2\theta$, d'autre part le rayon SP tel que $\widehat{SPF} = \pi - 2\theta$, PF étant tangent en P au cercle C' . Tous les rayons incidents tombant sur l'arc PT' et diffractés sous l'angle θ sont absorbés. Cette figure a un axe de symétrie, la droite ON joignant le centre O , au milieu de SF . Les rayons extrêmes ST et SP sont donc focalisés sur le cercle C au point F (c'est-à-dire sur le film).

b) *Cas des rayons tombant sur l'arc \widehat{PT} (fig. 8).*

Soit P' un point quelconque de l'arc \widehat{PT} . Les points $SPTF$ sont sur un cercle (C''). Le rayon diffracté $P'F'$ issu du point P' est parallèle à $P''F$, P'' étant l'intersection de SP' avec le cercle C'' . L'aberration FF' est donc toujours du même côté de F , vers la source S .

Largeur de FF' .

Le rayon ρ du bâtonnet étant petit par rapport au rayon R de la chambre, on peut supposer FF' normal aux rayons diffractés. Nous ferons également l'approximation que FF' est un segment de droite, toujours très petit. Dans ce cas nous pouvons écrire :

$$FF' = P'P'' \sin 2\theta.$$

D'autre part, en tenant compte de ces approximations légitimes $P'P''$ est maximum quand P' est au milieu de l'arc \widehat{PT} . En effet .

On voit que cette aberration est maximum pour $\theta = 60^\circ$ mais reste faible même pour des bâtonnets de grosse section. Par exemple pour un bâtonnet de section :

$2\rho = 0,8 \text{ mm.}$, FF' vaut $\frac{1}{2}\rho = 0,2 \text{ mm.}$; il arrive même que des substances bien cristallisées et de coefficient d'absorption très grand donnent des raies de largeur inférieure à $\frac{1}{2}\rho$ car l'intensité d'une raie n'est pas uniforme sur toute

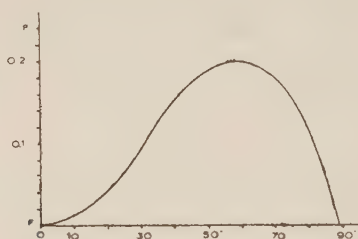


FIG. 10.

sa largeur (elle est maximum d'un côté (F') et minimum de l'autre (F), comme nous le verrons dans un prochain paragraphe), et pour des temps de pose courts seule la partie intense de la raie apparaît.

Les variations de la largeur FF' en fonction de θ sont représentées fig. 10. Ce qui est important c'est que *le point F est géométriquement bien défini ; il correspond à l'angle de diffraction \widehat{QTF} (fig. 7).*

2. Largeur théorique des raies.

L'aberration FF' représenterait la largeur des raies si nous avions affaire à une source rigoureusement ponctuelle. En réalité cette source est un petit segment de droite de hauteur finie que l'on peut considérer comme une succes-

sion de sources infiniment petites d'où sont issus des faisceaux de rayons X, divergents en hauteur et en largeur. Il faudra donc tenir compte, dans l'étude de la largeur des raies, de plusieurs facteurs :

a) *Divergence verticale du faisceau.*

Soit S un point de la source (fig. 11), SO, le rayon normal au bâtonnet OO', (C) étant la section de droite de la chambre passant par S; SO' un rayon faisant un angle α avec le rayon SO, $\widehat{OSO'} = \alpha$ (demi-divergence maximum du faisceau).

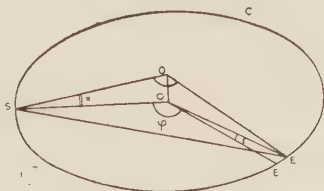


FIG. 11.

Pour simplification, posons :

$$\varphi = \pi - 2\theta = \widehat{SOE} = \widehat{SO'E'}$$

$$\psi = \varphi + \varepsilon = \widehat{SO'E'}.$$

O'E' et OE étant les rayons réfléchis sous un angle θ , correspondant aux rayons incidents SO, SO' et venant frapper le film au niveau du cercle (C); ε , la différence entre les angles \widehat{SOE} et $\widehat{SO'E'}$, représentant l'élargissement angulaire des raies.

Dans le triangle SO'E' :

$$SO' = O'E' = \frac{R}{\cos \alpha}.$$

Dans les triangles SOE' et SO'E' :

$$SE' = 2R \sin \frac{\varphi + \varepsilon}{2} .$$

$$SE' = \frac{2R}{\cos \alpha} \cdot \sin \frac{\varphi}{2} .$$

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \cos \alpha \sin \left(\frac{\varphi}{2} + \frac{\varepsilon}{2} \right)$$

$$\sin \frac{\varphi}{2} = \cos \alpha \left(\sin \frac{\varphi}{2} + \frac{\varepsilon}{2} \cdot \cos \frac{\varphi}{2} \right)$$

$$\frac{\varepsilon}{2} = \frac{1 - \cos \alpha}{\cos \alpha} \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$$

$$\varepsilon = \alpha^2 \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$$

$$\varepsilon = \alpha^2 \cotg \theta .$$

Les raies du spectre seront donc élargies vers le centre du diagramme de :

$$\Delta l_1 = R \alpha^2 \cotg \theta$$

α étant très petit (de l'ordre de 0,01 radian), seules les

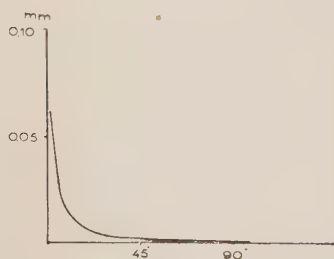


FIG. 12.

premières raies correspondant aux très faibles angles de diffraction seront élargies. Avec un monochromateur de distance focale 140 mm. et une hauteur du faisceau $2h = 2$ mm., les variations de l'élargissement en fonction de θ sont représentées sur le schéma ci-contre (fig. 12).

b) *Hauteur de la source.*

Soit (C) la section droite de la chambre passant par S milieu de la source de hauteur $2h$; OO' le bâtonnet; SO un rayon incident contenu dans le plan (C), $S'O'$ un rayon

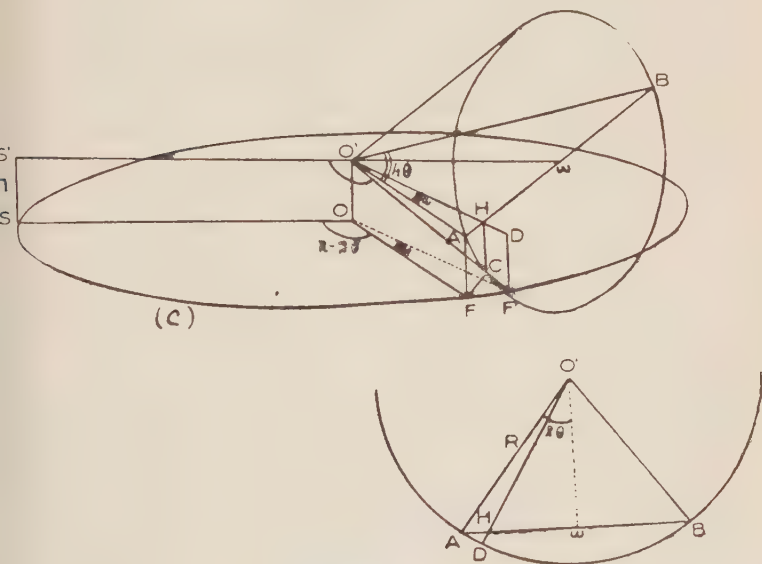


FIG. 13.

parallèle à la distance h . Soit ω le centre du cercle, section du cône des rayons diffractés issus du point O' , ayant A et B pour points de contact avec le cylindre de la chambre. $O'C$ est la génératrice du cône dont le prolongement rencontre en F' le cercle (C). L'élargissement de la raie est FF' .

Valeur de FF' :

Dans le triangle AHD ; $FF' = AD = AH \cos 2 \theta$.

Dans le triangle ABC $HC^2 = AH (AB-AH)$.

Dans les triangles $O'HC$ et $O'DF'$, semblables :

$$\frac{HC}{DF'} = \frac{O'C}{O'F'}$$

$$O'C = R$$

$$O'F' = \frac{R}{\cos \frac{h}{R}}$$

$$HC = h \cos \frac{h}{R}.$$

Dans le triangle : $O'AB$; $AB = 2R \sin 2\theta$

$$AH^2 - AB \cdot AH + HC^2 = 0$$

$$AH^2 - 2R \sin 2\theta \cdot AH + h^2 \cos^2 \frac{h}{R} = 0$$

$$AH = R \sin 2\theta - \sqrt{R^2 \sin^2 2\theta - h^2 \cos^2 \frac{h}{R}}$$

et :

$$\Delta l_3 = FF' = \left(R \sin 2\theta - \sqrt{R^2 \sin^2 2\theta - h^2 \cos^2 \frac{h}{R}} \right) \cos 2\theta.$$

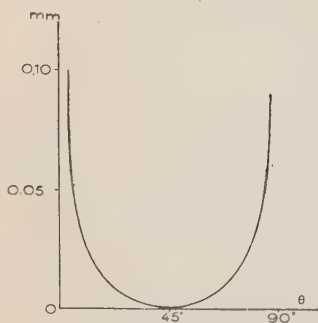


FIG. 14.

L'élargissement des raies dû à la hauteur de la source sera donc nul pour $\theta = 45^\circ$. Pour $\theta < 45^\circ$ il se produira vers le centre du diagramme. Au contraire pour $\theta > 45^\circ$ il se produira de l'autre côté.

Pour $h = 1$ mm. les variations Δl_3 de la largeur des raies en valeurs absolues sont représentées en fonction de θ sur le graphique ci-contre (fig. 14).

c) *Largeur spectrale de la radiation.*

Une raie caractéristique est définie par son centre de gravité ; mais en réalité elle s'étale sur un spectre de largeur variable. Pour la radiation $K\alpha_1$ du cuivre, par exemple, la largeur de la raie, prise à la moitié de l'intensité maximum est $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Chaque longueur d'onde est diffractée suivant l'angle de Bragg correspondant. L'élargissement des raies qui en résulte sera donné en différentiant la relation de Bragg :

$$2 d \sin \theta = \lambda$$

$$d \theta = \frac{d \lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta$$

$$\Delta l_d = 2 R d \theta$$

$$\Delta l_d = 2 R \frac{d \lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta.$$

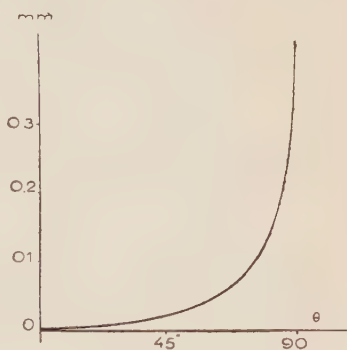


FIG. 15.

Il ne sera sensible que pour les grandes angles de diffraction (fig. 15).

En définitive, si on ne tient pas compte des facteurs, absorption de l'échantillon (nous verrons plus loin comment intervient l'absorption), intensité relative des raies et agitation thermique, la largeur des raies L_0 est donnée par l'expression suivante :

$$L_0 = 2 \rho (\cos \theta - \cos^2 \theta) + R \alpha^2 \cotg \theta +$$

$$\left(R \sin 2 \theta - \sqrt{R^2 \sin^2 \theta - h^2 \cos^2 \frac{h}{R}} \right) \cos 2 \theta + 2 R \frac{d \lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta.$$

Pour $\rho = 0,4$ mm. (rayon du bâtonnet)

$R = 38,2$ mm. (rayon de la chambre)

$2h = 2$ mm. (hauteur de la source)

$2\alpha = 0,02$ r. (divergence verticale du faisceau)

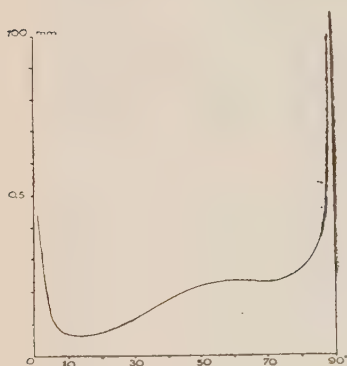


FIG. 16.

Largeur théorique des raies
d'un spectre Debye Scherrer.

et la radiation $K\alpha_1$ du cuivre. La valeur de L_0 est représentée en fonction de θ dans la figure 16. On voit que les raies s'élargissent pour des valeurs très faibles et très grandes de θ .

3. Répartition de l'énergie sur une raie d'un spectre Debye Scherrer.

Une raie Debye et Scherrer n'a pas une intensité égale sur toute sa largeur. Photographiquement une raie, pour un temps de pose court, est très fine et s'élargit si l'on prolonge la pose. Notre système étant géométriquement bien défini, nous avons cherché à établir la répartition de l'énergie sur toute la largeur d'une raie en fonction de θ , afin de savoir à *partir de quel point de la raie il faut* faire la mesure correcte des distances réticulaires.

Nous supposons que le faisceau de rayons X réfléchi par le monochromateur a une intensité constante sur toute sa section. En réalité son intensité est plus faible aux bords qu'au centre, mais

Photographiquement une raie, pour un temps de pose court, est très fine et s'élargit si l'on prolonge la pose. Notre système étant géométriquement bien défini, nous avons cherché à établir la répartition de l'énergie sur toute la largeur d'une raie en fonction de θ , afin de savoir à *partir de quel point de la raie il faut* faire la mesure correcte des distances réticulaires.

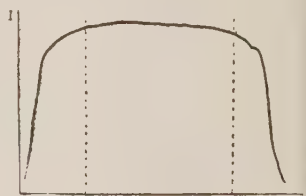


FIG. 17.

Enregistrement microphotométrique du faisceau réfléchi par le monochromateur à 200 mm. du point de focalisation.

comme le bâtonnet de substance est entièrement baigné, seule la partie centrale (entre les pointillés) est utilisée. La figure 17 représente l'enregistrement microphotométrique du faisceau à 200 mm. de la droite de focalisation.

Soit FF' une raie diffractée sous l'angle θ . Nous repérons chaque point de la raie par sa distance au point F correspondant au rayon ST. Chaque rayon incident venant de S et tombant sur l'arc \widehat{PT} sera défini par l'angle qu'il forme

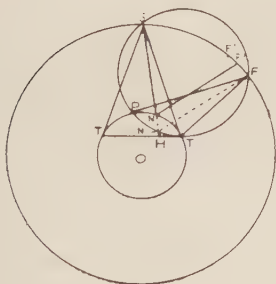


FIG. 18.

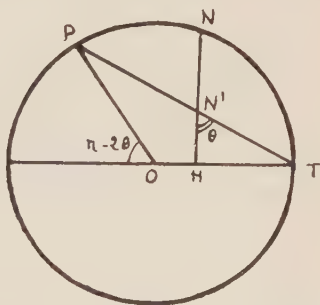


FIG. 19.

avec le rayon ST pris comme rayon origine. Il éclairera le point F'' compris entre F et F' (la construction géométrique du point F'' est indiquée p. 30). Soit H l'intersection de ce rayon SN avec TT' (perpendiculaire à SO). L'énergie du faisceau de rayons X comprise dans l'angle TSH sera répartie sur une distance FF'' , le point correspondant F'' étant à une distance de F proportionnelle à :

$$NN' = t \quad FF'' = N'N \sin 2\theta.$$

Nous supposons encore le rayon ρ du bâtonnet petit par rapport à R. Nous pouvons alors considérer la figure 19, d'où l'on tire entre t et x , la relation :

$$NH^2 = x(2\rho - x)$$

$$NH = t + x \cotg \theta$$

$$t + x \cotg \theta = \sqrt{x(2\rho - x)}$$

$$t = \sqrt{x(2\rho - x)} - x \cotg \theta$$

$$\text{avec } 0 < x < (1 - \cos 2\theta).$$

Nous avons représenté les variations de t en fonction de x pour différentes valeurs de θ (15° , 30° , 45° , 60° et 75°). On voit que sur un petit intervalle est répartie une énergie d'autant plus grande que l'on s'approche du point F' . *C'est donc le point F' de la raie qui sera le mieux éclairé et qui apparaîtra sur les diagrammes sous-exposés.* En prolongeant la pose, la raie s'élargira vers le point F , c'est-à-dire vers le centre du diagramme.

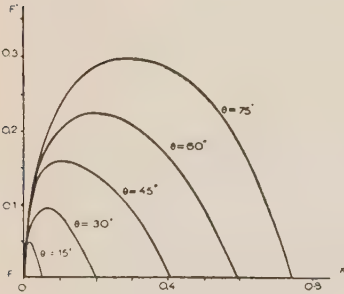


FIG. 20.

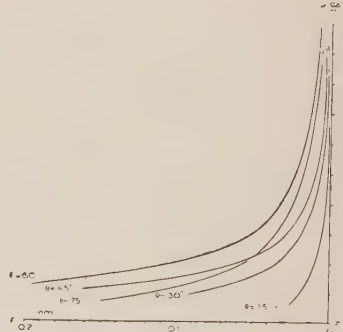


FIG. 21.

La densité d'énergie, c'est-à-dire l'énergie répartie sur l'unité de surface (ou sur l'unité de longueur si l'on considère seulement la partie centrale des raies) est proportionnelle à $\frac{dx}{dt}$

$$dW = K \frac{dx}{dt}$$

ou :

$$dW = K \frac{1}{\frac{dt}{dx}}$$

$$dW = \frac{k}{\frac{\rho - x}{\sqrt{x(2\rho - x)}} - \cotg \theta}.$$

On voit que cette densité d'énergie croît à mesure que l'on se rapproche du point F'. Ce point F' est éclairé par le rayon incident SP', P' étant le milieu de l'arc PT (fig. 18).

Tout point entre F et F' sera donc éclairé par deux rayons incidents, l'un tombant sur l'arc P'T, l'autre sur l'arc P'P. Dans les courbes de la figure 21 nous avons fait la somme des densités d'énergie correspondant à ces deux rayons incidents et nous avons porté en abscisses, non pas la variable t mais $t \sin 2\theta$, c'est-à-dire la largeur théorique totale de chaque raie donnée par la source ponctuelle S. Ce réseau de courbes montre la répartition de la densité d'énergie sur les raies correspondant aux angles :

$$\theta = 15^\circ \quad \theta = 30^\circ \quad \theta = 45^\circ \quad \theta = 60^\circ \quad \theta = 75^\circ$$

le maximum de densité d'énergie étant toujours sur le bord F' des raies.

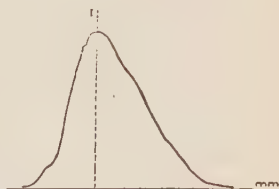


FIG. 22.

Expérimentalement ces faits sont confirmés. Nous avons enregistré au microphotomètre la raie 2133 de l'oxyde de zinc. L'enregistrement (fig. 22) montre que le maximum de noircissement ne correspond pas au centre de la raie, mais est déporté vers le bord F'.

Influence de l'absorption.

Jusqu'ici nous avons supposé pour la substance à étudier un coefficient d'absorption infini. Si au contraire nous avons affaire à une substance de faible coefficient d'absorption il en résultera :

a) un élargissement des raies mais toujours vers le bord F des raies et la *position du bord F'* n'en sera pas affectée. La mesure de la distance entre deux raies symétriques du diagramme à partir de F' sera donc indépendante du coefficient d'absorption de l'échantillon. (Dans les pages suivantes nous montrerons comment faire les pointés de raies.)

b) Un dédoublement des raies, les deux bords de l'échantillon donnant lieu à deux réflexions séparées d'un même côté du film ; l'intensité de cette deuxième raie est d'autant plus faible que le coefficient d'absorption de la substance est grand ; la distance entre ces deux raies étant égale à :

$$2\rho(1 + \cos 2\theta).$$

Notre méthode a donc, ici, l'avantage de permettre des pointés précis, dans la mesure de la distance entre deux raies, *quel que soit le coefficient d'absorption de la substance étudiée*. Dans la méthode ordinaire, on utilise un faisceau de rayons parallèles et la mesure de la distance entre deux raies est faite à partir du centre de gravité de chaque raie. Or cette distance varie avec le coefficient d'absorption de la substance, ce qui entraîne une erreur systématique dont la correction est délicate.

CHAPITRE IV

CALCUL DES DISTANCES RÉTICULAIRES

1. Précaution à prendre.
2. Corrections à apporter.

La distance d_{pq} entre deux plans réticulaires d'indice p et q est fonction de la longueur d'onde utilisée et de l'angle de diffraction (relation de Bragg)

$$2 d_{pq} \sin \theta = n \lambda.$$

La mesure de d_{pq} revient donc à la mesure de θ , c'est-à-dire à la mesure de la distance entre deux raies symétriques des diagrammes au niveau du cercle (C). Nous avons vu dans le chapitre précédent comment est formée chaque raie du spectre : dans chaque raie il y a deux points importants :

— un point F' le plus intense, très net pour les angles de diffraction inférieurs à 45° ; légèrement débordé par une diffusion de faible intensité, due à la hauteur de la source et à la largeur spectrale de la radiation employée, pour les angles θ supérieurs à 45° ;

— un point F géométriquement bien défini à partir duquel il est possible de connaître l'angle θ avec précision, mais dont la position ne peut être repérée qu'à partir du point F' . En effet ce point F peut être en dehors de la raie dans les diagrammes sous-exposés puisque le maximum d'intensité se trouve en F' et il peut être noyé dans la raie elle-même si le coefficient d'absorption de la substance n'est pas très grand.

1. Précautions à prendre avant de faire les mesures.

La mesure entre les raies du spectre devra donc se faire à partir du point F' (bord extérieur des raies), mesure à laquelle il sera nécessaire de faire subir un certain nombre de corrections. Mais avant tout il faudra s'assurer de la fidélité de l'appareil et déterminer avec autant de précision que possible le rayon de la chambre.

a) *Fidélité d'une chambre.*

Pour qu'une chambre de diffraction soit fidèle il faut d'abord qu'elle soit construite de telle façon que le film soit toujours rigoureusement à la même place par rapport au bâtonnet de substance. Le meilleur moyen est de rendre solidaires le châssis porte-film et le support de l'échantillon.

Il faut ensuite éliminer toute déformation possible des supports de la couche sensible du film. En général on emploie des supports à l'acétate de cellulose. Ces supports ont le grave inconvénient d'être très déformables. Ils subissent des variations de longueur très gênantes, surtout avec le degré hygrométrique de l'atmosphère ambiante, dans deux directions perpendiculaires et en particulier dans la direction correspondant à la coulée de la couche sensible. En photographiant une réglette sur le film, avant et après développement, nous avons noté des dilatations supérieures à 1 mm. sur 230 mm. Même pendant la lecture sur un mégascopie le film se dilate. Au contraire, dans le vide les supports se contractent en se déshydratant. A ces déformations homogènes peuvent s'ajouter des déformations locales encore plus gênantes. Ces contractions et dilatations sont réversibles. L'équilibre avec l'état hygrométrique

ambiant s'établit en quatre heures environ, mais est beaucoup plus rapide pendant les premières minutes. Il serait avantageux d'utiliser des supports au nitrate de cellulose, beaucoup plus stables, ou des supports à feuilles d'aluminium. Toutefois, même avec des supports à l'acétate de cellulose on peut arriver à faire des mesures fidèles en prenant les précautions suivantes :

- conserver les films dans la pièce même où ils sont utilisés (à l'abri du rayonnement secondaire) ;
- les manipuler avec des gants de caoutchouc ;
- photographier en positif sur la strate centrale du film, avant ou immédiatement après la pose, une réglette étalonnée à très fines graduations (0,1 ou 0,2 mm., voir fig. 2, Pl. II).

De cette façon nous sommes arrivés à faire des mesures précises et fidèles.

b) *Détermination du rayon exact de la chambre.*

Un film plan, courbé suivant une surface cylindrique, se déforme. La fibre intérieure se contracte, la fibre extérieure se dilate, la fibre moyenne ne varie pas. Quand le film revient à sa disposition plane primitive, la contraction et la dilatation sont exactement compensées. (Nous avons utilisé des films à double émulsion et jamais nous n'avons constaté de dédoublement des raies correspondant à des déformations non élastiques.) La mesure de la distance entre deux raies du spectre est donc prise sur la fibre moyenne du film et le rayon de la chambre doit être modifié de la

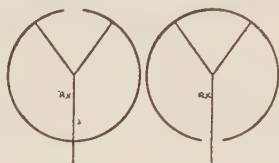


FIG. 23.

moitié de l'épaisseur du film. C'est ce que nous avons vérifié en mesurant la distance entre les raies symétriques d'un spectre (spectre de cuivre) sur deux diagrammes obtenus l'un avec le film dans la position ordinaire, l'autre dans la position des diagrammes dits « en retour » (fig. 23). L'addition des deux résultats donne la longueur exacte de la circonférence de la chambre.

2. Corrections à apporter.

a) Correction d'étalonnage de la réglette : C_1 .

Il faut d'abord tenir compte de la relation établie à l'étalonnage entre les graduations de la réglette et les distances vraies, à la température de l'expérience.

b) Correction de lecture : C_2 .

Il faut ensuite faire une correction qui permette de déduire des points à partir desquels les mesures sont faites (c'est-à-dire les bords extérieurs F' des raies) les points F qui sont géométriquement bien définis.

Cette correction sera égale à :

$2 \Delta l_1 + \Delta l_4$ pour les angles θ inférieurs à 45° ,
 $2 \Delta l_1 + \Delta l_3 + \Delta l_4$ pour les angles θ supérieurs à 45° .
 (la signification de Δl_1 , Δl_3 et Δl_4 est indiquée p. 31 et suivantes).

C'est-à-dire :

$$C_1 = 4 \rho (\cos \theta - \cos^2 \theta) + 2 R \frac{d\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta \quad \text{pour } \theta < 45^\circ$$

$$C_1 = 4 \rho (\cos \theta - \cos^2 \theta) + 2 \left(R \sin 2\theta - \sqrt{R^2 \sin^2 2\theta - h^2 \cos^2 \frac{h}{R}} \right) \cos 2\theta + 2 R \frac{d\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta \quad \text{pour } \theta > 45^\circ.$$

c) *Correction d'excentricité* : C_3 .

Il peut arriver que l'axe de la chambre et l'axe du bâtonnet autour duquel il tourne ne coïncident pas. Soit O la projection de l'axe de la chambre sur le plan de section droite passant par S O' la projection de l'axe du bâtonnet.

Posons $O'O = x$ $\widehat{S'OO'} = \beta$.

$$\widehat{OF_GO'} = \varepsilon_G \quad \widehat{OF_DO'} = \varepsilon_D \quad (\text{fig. 24}).$$

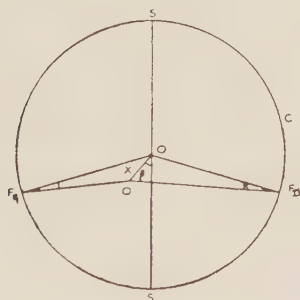


FIG. 24.

L'angle mesuré sur le film est : $\widehat{F_GOF_D} = 4 \theta_m$.

L'angle vrai correspondant : $\widehat{F_GO'F_D} = 4 \theta_v$

$$4 \theta_v = 4 \theta_m + \varepsilon_G + \varepsilon_D.$$

Dans les triangles $OO'F_G$ et $OO'F_D$:

$$\frac{\sin \varepsilon_G}{OO'} = \frac{\sin OO'F_G}{OF_G}$$

$$\sin OO'F_G = \sin (\pi - \varepsilon_G - (2 \theta - \beta)) = \sin (\varepsilon_G + 2 \theta - \beta)$$

$$\frac{\sin \varepsilon_G}{x} = \frac{\sin (\varepsilon_G + 2 \theta - \beta)}{R}$$

et
$$\operatorname{tg} \varepsilon_G = \frac{\sin (2 \theta - \beta)}{\frac{R}{x} - \cos (2 \theta - \beta)} .$$

Dans ce calcul nous avons supposé x petit et $2 \theta > \beta$.
Le calcul avec $2 \theta < \beta$ conduit au même résultat.

De même :

$$\operatorname{tg} \varepsilon_D = \frac{\sin (2 \theta + \beta)}{\frac{R}{x} - \cos (2 \theta + \beta)} .$$

Donc l'erreur faite sur 4θ est :

$$4 \Delta \theta = \varepsilon_G + \varepsilon_D = \frac{\sin (2 \theta - \beta)}{\frac{R}{x} - \cos (2 \theta - \alpha)} + \frac{\sin (2 \theta + \alpha)}{\frac{R}{x} - \cos (2 \theta + \alpha)} .$$

Soit en développant et en négligeant les termes du deuxième ordre.

$$4 \Delta \theta = \frac{2 x}{R} \cos \beta . \sin 2 \theta .$$

L'erreur commise sera donc nulle si $\beta = 90^\circ$, c'est-à-dire si le centre O' est décalé perpendiculairement au faisceau de rayons X par rapport au centre O . Au contraire, si le centre O' est décalé parallèlement au faisceau de rayons X , l'erreur faite sur $4 \Delta \theta$ sera égale à :

$$\frac{2 x}{R} \sin 2 \theta .$$

Elle sera maximum et égale à $\frac{2 x}{R}$ pour $2 \theta = 90^\circ$.

La grandeur de ce décalage peut être obtenue expérimentalement en faisant deux spectres avec la même substance (fig. 25) :

posons $\widehat{OST} = \sigma$ et $OT = \rho$ (triangles OFH et TFH) (fig. 26)

$$\operatorname{tg} \widehat{OFH} = \operatorname{tg} (2 \theta_m - \sigma) = \frac{OH}{HF}$$

$$\operatorname{tg} \widehat{OTF} = \operatorname{tg} \widehat{TFH} = \operatorname{tg} 2 \theta_v = \frac{TH}{HF}$$

$$\operatorname{tg} (2 \theta_m - \sigma) - \operatorname{tg} 2 \theta_v = \frac{OH - TH}{HF} = \frac{\rho}{R \cos (2 \theta - \sigma)}$$

ou puisque : $\rho = R \sin \sigma$

$$\operatorname{tg} 2 \theta_v = \operatorname{tg} (2 \theta_m - \sigma) - \frac{\sin \sigma}{\cos (2 \theta_m - \sigma)}$$

2σ est l'angle sous lequel on voit de S le bâtonnet de rayon ρ à la distance $SO = R$.

Ce qui peut s'écrire, la différence entre $2 \theta_m$ et $2 \theta_v$ étant très faible :

$$\operatorname{tg} 2 \theta_v = \operatorname{tg} [(2 \theta_m - \sigma) + 2 \theta_v - (2 \theta_m - \sigma)]$$

$$\operatorname{tg} 2 \theta_v = \operatorname{tg} (2 \theta_m - \sigma) + \frac{2 \theta_v - 2 \theta_m + \sigma}{\cos^2 (2 \theta_m - \sigma)}$$

$$\frac{2 \theta_v - 2 \theta_m + \sigma}{\cos^2 (2 \theta_m - \sigma)} = - \frac{\sin \sigma}{\cos (2 \theta_m - \sigma)} \approx - \frac{\sigma}{\cos (2 \theta_m - \sigma)}$$

$$2 \theta_v - 2 \theta_m = - \sigma [1 + \cos (2 \theta_m - \sigma)]$$

$$\theta_v - \theta_m = - \sigma \cos^2 \theta_m$$

$$\theta_v = \theta_m - \frac{\rho}{R} \cos^2 \theta_m.$$

e) *Correction d'indice de réfraction*: C_5 .

L'indice de réfraction pour une radiation X est donnée par la relation :

$$\mu = 1 - \frac{ne^2 \lambda^2}{2 \pi m c^2}$$

où n est le nombre d'électrons par cm^3 .

λ la longueur d'onde

et
$$\frac{e^2}{m c^2} = 2,819 \cdot 10^{-13}.$$

L'angle θ donné par la relation de Bragg doit donc être corrigé. La différence $\Delta \theta$ est égale à :

$$\Delta \theta = \frac{1 - \mu}{\sin 2 \theta} \quad (\text{formule de Darwin}).$$

Cette correction est très petite et se chiffre en général par quelques secondes d'arc.

Remarque : Toute cette étude a été faite en supposant la source S sans largeur. En réalité elle a une largeur égale à (15).

$$R_0 \left[\left(S + \frac{\alpha^2}{2} \operatorname{tg} \theta \right) \sin \theta + \frac{\sigma^2}{2} \cos \theta \right] \simeq R \frac{\sigma^2}{2} \cos \theta$$

où :

$$\alpha = \frac{a + h}{2 R \sin \theta}$$

$2a$ étant la largeur du foyer du tube ;

$2h$ la hauteur de la fente ;

2σ l'ouverture du faisceau ;

R_0 le rayon de courbure de la lame cristalline du monochromateur.

Mais on ne peut pas considérer cette source comme une juxtaposition de sources linéaires infiniment étroites et d'ouverture 2σ .

Les rayons réfléchis par le monochromateur, comme le montre la figure 27, sont tangents à une surface cylindrique

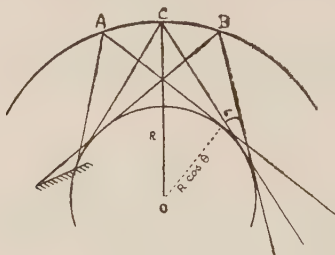


FIG. 27.

de rayon $R_0 \cos \theta$, si bien que les points que nous avons appelés F' sur chacune des raies de diffraction sont donnés par des rayons issus, d'une partie infiniment étroite de la source S , et par conséquent on peut négliger sa largeur.

CHAPITRE V

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. Comment faire les mesures sur un spectre.
2. Étalonnage de la chambre de diffraction.
3. Calculs d'erreurs.
4. Mesures précises de paramètres cristallins.

1. Comment faire les mesures sur un spectre.

La réglette graduée doit être photographiée exactement au niveau de la section droite de la chambre passant par le milieu S de la source. Il faut donc que les films soient pla-

cés très soigneusement dans la chambre et dans le châssis portant le négatif de la réglette. Comme nous l'avons vu les pointés doivent être faits sur le bord extérieur des raies. Pour faire les mesures on peut utiliser le microphotomètre, le comparateur ou tout simplement une loupe.

a) *Le microphotomètre.*

On enregistre chaque raie du spectre avec les graduations de la réglette. Il est ainsi possible d'utiliser de très forts grossissements et d'éliminer en même temps l'effet du grain de l'émulsion. Cette méthode permet des pointés très précis sur le centre de gravité des raies, grâce à la pureté des enregistrements, mais elle donne de moins bons résultats quand on repère le bord des raies. De plus cette étude demande beaucoup de temps.

b) *Le comparateur.*

Le comparateur permet des mesures plus rapides et précises quand on a soin de ne l'utiliser que pour de très petites distances et avec un faible grossissement (avec un trop fort grossissement on est gêné par le grain de l'émulsion). On mesure la distance du bord de la raie à la graduation voisine. On arrive ainsi à faire des pointés à 0,02 mm. près.

c) *La loupe.*

On peut aussi, tout simplement, faire les lectures directement à l'œil avec une loupe ; cette méthode est très rapide et donne d'excellents résultats ; on peut faire des mesures à 0,03 mm. près.

2. Étalonnage de la chambre.

Pour faire l'étalonnage de la chambre nous nous sommes servis du cuivre qui donne de très beaux diagrammes. Les expériences ont été faites dans les conditions suivantes :

- Section du fil utilisé : 0,80 mm. de diamètre.
- Rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre.
- Hauteur de la source S : $2h = 3$ mm.
- Temps de pose : 30 minutes.

Un excellent vide dans le tube, et un nettoyage fréquent de l'anticathode sont nécessaires.

- Température 20°.

a) Détermination du rayon de la chambre.

Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant. Le premier spectre a été obtenu avec le film dans la position habituelle, le deuxième spectre avec le film dans

N ^{os}	INDICE DES RAIES	1 ^{er} SPECTRE (MOYENNE)	2 ^e SPECTRE (MOYENNE)	2 R
1	111	59,60	181,02	240,62
2	200	69,14	171,49	240,63
3	220	100,68	139,94	240,62
4	311	121,66	118,98	240,64
5	222	128,58	112,06	240,64
6	400	157,48	83,15	240,63
7	331	183,38	57,25	240,63
8	420	194,26	46,35	240,61

la position inverse.

Dans ce tableau, les mesures ont subi la correction de ré-glette.

La longueur de la circonférence de la chambre est donc :

$$240,63 \text{ mm.}, \text{ soit } 2R = 76,60 \text{ mm.}$$

Or le diamètre des anneaux métalliques sur lesquels s'appuie le film, mesuré au palmer de précision, est de 76,38 mm., l'épaisseur du film étant de 0,22 mm., on retrouve effectivement :

$$2R = 76,38 \text{ mm.} + 0,22 \text{ mm.} = 76,60 \text{ mm.}$$

b) *Corrections à apporter.*

— *Correction de réglette : C₁.*

A la température de l'expérience (20° C) la relation entre les graduations de la réglette, étalonnée à Sèvres, et les distances vraies sont représentées dans le tableau suivant :

INTERVALLES LUS	INTERVALLES CORRIGÉS	INTERVALLES LUS	INTERVALLES CORRIGÉS
0 - 20 mm.	0 - 19,99 mm.	0 - 140 mm.	0 - 139,96 mm.
0 - 40 —	0 - 39,98 —	0 - 160 —	0 - 159,96 —
0 - 60 —	0 - 59,96 —	0 - 180 —	0 - 179,95 —
0 - 80 —	0 - 79,95 —	0 - 200 —	0 - 199,94 —
0 - 100 —	0 - 99,96 —	0 - 220 —	0 - 219,95 —
0 - 120 —	0 - 119,95 —	0 - 240 —	0 - 239,96 —

— *Correction de lecture : C₂.*

Cette correction est égale à (p. 46) :

$$2 \Delta l_1 + \Delta l_4 \text{ pour } \theta < 45^\circ$$

$$2 \Delta l_1 + 2 \Delta l_3 + \Delta l_4 \text{ pour } > 45^\circ.$$

Le tableau suivant donne les valeurs de Δl_1 , Δl_3 , Δl_4 et C_2 pour les valeurs de θ de 2 en 2 degrés de 0 à 90° avec :

$$2\rho = 0,8 \text{ mm.}, \quad 2h = 3 \text{ mm.}, \quad 2R = 76,60 \text{ mm.}$$

et la variation K_{α_1} du cuivre.

VALEURS DE Δl_1 , Δl_2 , Δl_3 ET C_2 .

(θ variant de 2° en 2° de 0 à 90° .)

θ	Δl_1	Δl_2	Δl_3	C_2
2	0,000	0,198	0,001	0,001
4	0,002	0,099	0,002	0,006
6	0,004	0,063	0,003	0,011
8	0,008	0,048	0,004	0,020
10	0,012	0,036	0,005	0,029
12	0,019	0,028	0,006	0,042
14	0,023	0,020	0,007	0,063
16	0,030	0,017	0,008	0,068
18	0,037	0,013	0,009	0,083
20	0,045	0,011	0,011	0,101
22	0,052	0,009	0,012	0,116
24	0,063	0,007	0,013	0,139
26	0,073	0,006	0,014	0,160
28	0,083	0,005	0,016	0,182
30	0,093	0,004	0,017	0,203
32	0,103	0,003	0,018	0,224
34	0,113	0,003	0,020	0,246
36	0,123	0,002	0,022	0,268
38	0,133	0,002	0,023	0,289
40	0,143	0,001	0,025	0,311
42	0,153	0,001	0,027	0,333
44	0,161	0,000	0,029	0,351
46	0,170	0,000	0,031	0,371

VALEURS DE Δl_1 , Δl_3 , Δl_4 ET C_2 (*suite*).

(θ variant de 2° en 2° de 0 à 90° .)

θ	Δl_1	Δl_3	Δl_4	C_2
48	0,117	0,001	0,033	0,389
50	0,183	0,001	0,035	0,403
52	0,189	0,002	0,038	0,420
54	0,194	0,002	0,041	0,433
56	0,197	0,003	0,044	0,444
58	0,199	0,003	0,048	0,452
60	0,200	0,004	0,052	0,460
62	0,199	0,005	0,056	0,464
64	0,197	0,006	0,061	0,467
66	0,193	0,007	0,067	0,467
68	0,187	0,009	0,074	0,466
70	0,180	0,011	0,082	0,464
72	0,171	0,013	0,092	0,460
74	0,160	0,017	0,104	0,458
76	0,147	0,020	0,120	0,454
78	0,132	0,028	0,141	0,461
80	0,115	0,036	0,170	0,472
82	0,096	0,048	0,213	0,501
84	0,075	0,063	0,285	0,561
86	0,052	0,099	0,420	0,722
88	0,027	0,198	0,840	1,290

Les valeurs de C_2 en fonction de la distance entre deux raies symétriques des clichés sont données sur la figure 28.

— *Correction d'excentricité* : C_3 .

Le tableau suivant donne les valeurs des mesures faites sur 2 spectres, le premier étant effectué dans la position

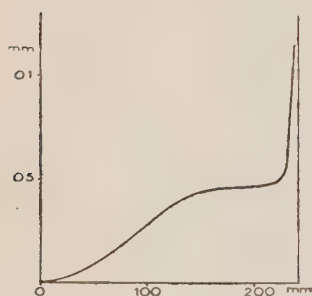


FIG. 28. — Valeurs de la correction C_2 .

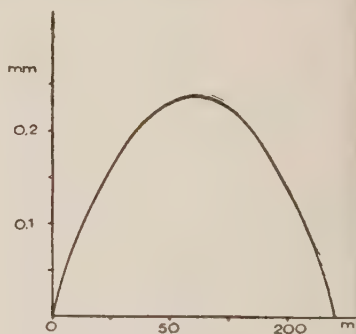


FIG. 29. — Valeur de la correction d'excentricité C_3 .

habituelle et le second après avoir fait subir une rotation de 180° à la chambre.

N ^{os}	INDICE	4 l (mm.) 1 ^{er} SPECTRE	4 l (mm.) 2 ^e SPECTRE	(mm.) DIFFÉR.	C_3
1	111	59,60	59,25	0,35	0,17
2	200	69,14	68,75	0,39	0,19
3	220	100,68	100,22	0,46	0,23
4	311	121,66	121,18	0,48	0,24
5	222	128,58	128,11	0,47	0,23
6	400	157,48	157,05	0,43	0,21
7	331	184,38	183,05	0,33	0,16
8	420	194,26	193,98	0,28	0,14

L'axe du bâtonnet est donc décalé de $\frac{0,48}{4} = 0,12$ mm.

par rapport à l'axe de la chambre vers la source S.

La courbe (fig. 29) représente les valeurs des corrections d'excentricité en fonction de la distance entre deux raies symétriques des clichés.

— *Correction de bâtonnet : C₄.*

A la fin de la première partie nous donnons la valeur de la correction de bâtonnet pour les angles θ de 30' en 30' de 0 à 90°.

— *Correction d'indice de réfraction :*

Pour le cuivre on trouve :

$$\mu = 1 - 16,64 \cdot 10^{-6}$$

ce qui entraîne les corrections suivantes pour les angles θ :

N ^{os}	1	2	3	4	5	6	7	8
Indice..	111	200	220	311	222	400	331	420
C ₅	10"	9"	7"	7"	7"	8"	10"	12"

3. Calculs d'erreurs.

Erreur dans la détermination de la mesure de la circonférence.

$$\text{On a : } l = 4 R \theta$$

$$d\theta = -\frac{\theta}{R} dR$$

et puisque : $2 d_{pqr} \sin \theta = n \lambda$

$$d d_{pqr} = - \frac{n \lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} d \theta = \frac{n \lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \frac{\theta}{R} d R.$$

$$\frac{d d_{pqr}}{d_{pqr}} = \cotg \theta \cdot \frac{\theta}{R} d R.$$

Dans le système cubique on peut calculer l'erreur correspondante sur le paramètre a :

$$\frac{d a}{a} = \frac{d d}{d}$$

par exemple pour le cuivre, si $d R = 0,01$ mm., l'erreur absolue commise sur a calculé à partir de l'intervalle réticulaire d_{111} est :

$$\frac{d a}{a} = 2,6 \frac{0,37}{38,2} 0,01$$

$$d a = 0,0006 \text{ Å.}$$

Erreur dans la détermination de la mesure de la grosseur du bâtonnet.

La correction apportée à θ est :

$$\Delta \theta = - \frac{\rho}{R} \cos^2 \theta$$

d'où :

$$d \theta = - \frac{\cos^2 \theta}{R} d \rho$$

$$d d_{pqr} = - \frac{n \lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} d \theta$$

$$d d_{pqr} = \frac{n \lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \frac{\cos^2 \theta}{R} d \rho$$

$$d d_{pqr} = \cotg \theta \cos^2 \theta \frac{d \rho}{R}$$

par exemple, pour le cuivre, si $d(2\rho) = 0,01$ mm., l'erreur relative sur le paramètre a calculé à partir de l'intervalle réticulaire d_{111} est :

$$\frac{d a}{a} = 2,6 \times 0,87 \times \frac{0,005}{38,2}.$$

Soit une erreur absolue sur a de 0,0006 Å.

**Erreur dans la détermination
de la mesure de l'excentricité.**

Nous avons vu que l'erreur faite sur θ était égale à :

$$\Delta \theta = \frac{x'}{2R} \sin 2 \theta$$

x' étant le décalage longitudinal de l'axe du bâtonnet. Une erreur sur x' entraîne sur $\Delta \theta$ et par conséquent sur θ une erreur de :

$$d \theta = \frac{\sin 2 \theta}{2R} d x'$$

et sur d_{pqr} :

$$d d_{pqr} = - \frac{n \lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \frac{\sin 2 \theta}{2R} d x'$$

soit :

$$\frac{d d_{pqr}}{d_{pqr}} = - \frac{\cos^2 \theta}{R} d x'$$

et :

$$\frac{d a}{a} = - \frac{\cos^2 \theta}{R} d x'.$$

En prenant toujours le même exemple, l'erreur commise sur a pour $d x' = 0,01$ mm. est :

$$\frac{d a}{a} = - \frac{0,87}{38,2} \quad 0,01$$

soit :

$$d a = 0,0002 \text{ Å.}$$

**Erreur dans la détermination
des mesures entre les raies du diagramme.**

La relation de Bragg :

$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

donne :

$$d d_{pqr} = - \frac{n \lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} d \theta$$

$$d d_{pqr} = - \frac{n \lambda \cos \theta}{2 \sin^2 \theta} \frac{d l}{4 R}.$$

L'erreur absolue faite sur le paramètre a est :

$$d a = a \cotg \theta \frac{d l}{4 R}$$

Par exemple pour le cuivre en supposant $d l = 0,01$ mm. on commet sur a les erreurs absolues suivantes (en fonction de θ) :

Nos	1	2	3	4	5	6	7	8
Indice...	111	200	220	311	222	400	331	420
Valeur approximative de θ	21°	25°	37°	45°	47°	58°	68°	72°
$d a \cdot 10^{-4} \text{ Å}$	6,14	5,06	3,13	2,36	2,2	1,47	0,95	0,76

4. Mesures précises de paramètres cristallins.

La mesure précise des paramètres cristallins peut se faire (en particulier) en utilisant les deux méthodes suivantes :

a) *Extrapolation pour $\theta = 90^\circ$ des valeurs trouvées à partir de différents angles de diffraction.*

Cette méthode est basée sur le fait que toutes les erreurs systématiques diminuent quand l'angle θ augmente et s'annulent pour $\theta = 90^\circ$. Les valeurs du paramètre, calculées à partir de différents angles de diffraction, se rangent sur une courbe dont l'extrapolation pour $\theta = 90^\circ$ donne la valeur exacte cherchée. Mais si on n'a pas eu soin d'éliminer toutes les erreurs systématiques, l'extrapolation de la courbe obtenue est très délicate. Divers auteurs transforment cette courbe en une droite en portant en abscisses non pas les valeurs de θ mais les valeurs d'une fonction de θ . Par exemple :

Bradley et Jay (16) utilisent la fonction $\cos^2 \theta$ et extrapolent pour $\cos \theta = 0$.

Lipson et Wilson (17) utilisent $\sin^2 \theta$ et extrapolent pour $\sin \theta = 1$.

Lu et Tchang (18) utilisent $\cos \theta$ et extrapolent pour $\cos \theta = 0$.

Taylor, Sinclair et Riley (19) utilisent $\frac{1}{2} \left(\frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right)$ et extrapolent pour $\theta = 90^\circ$.

Au contraire avec la méthode que nous indiquons, toutes les valeurs du paramètre se rangent, en portant les valeurs de θ en abscisses, sur une droite dont l'extrapolation est aisée. Cette droite est l'axe de symétrie d'un angle, ayant son sommet sur l'axe des ordonnées, qui représente l'enveloppe des écarts maximums (dus aux erreurs expérimentales) des valeurs du paramètre, trouvées à partir de chaque valeur de θ .

Le tableau suivant montre un exemple détaillé du calcul du paramètre du cuivre, et le graphique (fig. 30) l'extrapolation de la droite obtenue, pour $\theta = 90^\circ$.

On trouve :

$$a = 3,6073 \pm 0,0003 \text{ \AA}.$$

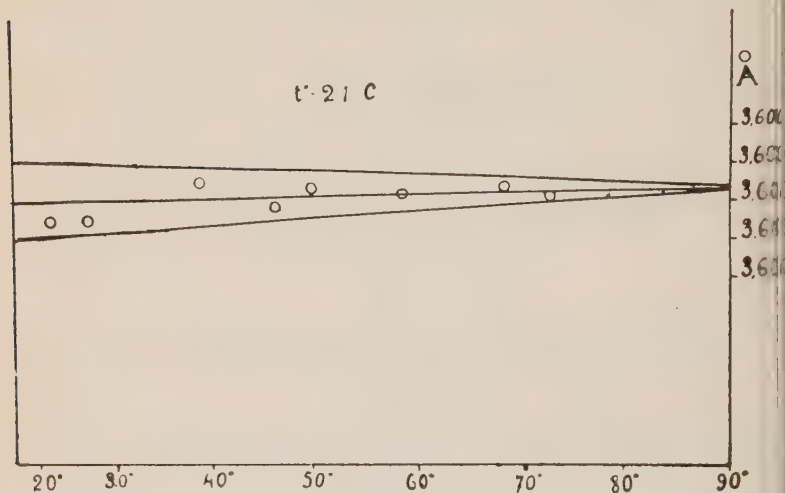


FIG. 30.

Valeur du paramètre a du cuivre ($t^\circ = 20^\circ \text{ C.}$)

Remarque : Quand on travaille toujours avec la même chambre et dans les mêmes conditions expérimentales il est commode de bloquer toutes ces corrections en une seule courbe de corrections générales ou même d'établir la correspondance directe entre les distances lues sur le film et les distances réticulaires.

CALCUL DU PARAMÈTRE DU CUIVRE

N ^{os}	1	2	3	4
Lectures du film (mm.)	142,70 83,10 59,60	147,46 78,32 69,14	163,20 62,52 100,68	173,67 52,00 121,67
Corrections :				
Réglotte (mm.)	0,00	0,00	0,01	0,01
Lecture (mm.)	0,12	0,16	0,30	0,36
Excentricité (mm.)	0,18	0,20	0,23	0,24
Σ	0,30	0,36	0,54	0,61
Lecture corrigée (mm.)	59,30	68,78	100,14	121,06
Log. :	1,77305	1,83746	2,00060	2,10707
Log. 360 : (240,63 × 4).	$\bar{1}$ 57287	$\bar{1}$ 57287	$\bar{1}$ 57287	$\bar{1}$ 57287
Σ	1,34592	1,41033	1,57347	1,65587
θ m	22°179	25°724	37°452	45°276
	22°10'41"	25°43'26"	37°27'07"	45°16'33"
Correction bâtonnet...	31'07"	29'27"	22'55"	18'02"
Correction indice.....	10"	9"	7"	7"
Σ	31'17"	29'36"	23'02"	18'09"
θ vrai	21°39'25"	25°13'50"	37°04'05"	44°58'24"
Log. sin. θ	$\bar{1}$ 56708	$\bar{1}$ 62967	$\bar{1}$ 78014	$\bar{1}$ 84928
Log. $\frac{\lambda}{2}$	$\bar{1}$ 88575	$\bar{1}$ 88575	$\bar{1}$ 88575	$\bar{1}$ 88575
Log. $\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}$. . .	0,31867 0,23836 0,55723	0,25608 0,30103 0,55711	0,10561 0,45154 0,55715	0,03647 0,52069 0,55716
a	3,6077	3,6067	3,6070	3,6070

CALCUL DU PARAMÈTRE DU CUIVRE (*suite*).

N ^{os}	5	6	7	8
Lectures du film (mm.).	177,20 48,60 128,60	191,60 34,10 157,50	204,58 21,16 183,42	210,00 15,70 194,30
Corrections :				
Réglette (mm.).....	0,02	0,03	0,04	0,04
Lecture (mm.).....	0,38	0,45	0,46	0,46
Excentricité (mm.)....	0,24	0,23	0,17	0,15
Σ	0,64	0,71	0,67	0,65
Lecture corrigée (mm.).	127,96	156,79	182,75	193,65
Log. :	2,40707	2,49532	2,26186	2,26702
Log. 360 : (240,63 × 4).	$\bar{1}$ 57287	$\bar{1}$ 57287	$\bar{1}$ 57287	$\bar{1}$ 57287
Σ	1,67994	1,76819	1,83473	1,85989
θ m	47° 857	58° 640	68° 350	72° 425
	47° 51' 25"	58° 38' 24"	68° 21' 00"	72° 25' 30"
Correction bâtonnet...	16' 24"	09' 51"	04' 57"	03' 20"
Correction indice.....	7"	8"	10"	12"
Σ	16' 31"	09' 59"	05' 07"	03' 32"
θ vrai	47° 34' 54"	58° 28' 25"	68° 15' 53"	72° 21' 58"
Log. sin. θ.....	$\bar{1}$ 86820	$\bar{1}$ 93064	$\bar{1}$ 96797	$\bar{1}$ 97910
Log. $\frac{\lambda}{2}$	$\bar{1}$ 88575	$\bar{1}$ 88575	$\bar{1}$ 88575	$\bar{1}$ 88575
Log. $\sqrt{p^2 + q^2 + r^2}$...	0,01755 0,53959 0,55714	$\bar{1}$ 95511 0,60206 0,55717	$\bar{1}$ 91778 0,63937 0,55715	$\bar{1}$ 90665 $\bar{1}$ 65051 0,55716
a	3,6069	3,6072	3,6071	3,6071

b) *Emploi d'une substance étalon.*

La méthode des diagrammes « en retour » employée par Bénard (20) permet de mesurer des paramètres avec une grande précision quand la substance à étudier donne des raies de diffraction suffisamment nettes dans le domaine angulaire $72^\circ - 84^\circ$ et quand on peut utiliser une substance de référence donnant des raies très voisines des raies de la substance étudiée. Quand ces conditions ne sont pas remplies on est obligé d'utiliser les spectres obtenus par la méthode ordinaire (8).

Lorsqu'on a à étudier les variations de paramètres d'une substance, il est possible, dans les conditions précises que nous avons décrites, d'utiliser comme substance étalon la substance elle-même n'ayant pas subi les traitements qui doivent faire varier son paramètre cristallin. On remarque dans ce cas de dédoublement des raies de diffraction.

Remarque : Toute cette étude a été faite en utilisant la radiation $K\alpha_1$ de l'anticathode, la radiation $K\alpha_2$ étant éliminée. Si l'on utilise les deux radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ on observe le doublet, pour les substances bien cristallisées, même sur les anneaux donnés par les faibles angles de diffraction (mais d'un seul côté du diagramme). Ceci est dû à la dissymétrie de la source, composée de deux radiations distinctes, distantes de 0,08 mm. environ pour le cuivre et de longueur d'onde légèrement différentes (écart : $3,9 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$).

Calcul de l'écartement du doublet en fonction de θ .

Si les 2 sources S_1 et S_2 étaient confondues, l'écartement du doublet en fonction de θ serait le suivant :

En différentiant la relation de Bragg on a :

$$d\theta = \frac{d\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta \quad 2R d\theta = 2R \frac{d\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta.$$

Mais comme elles sont distantes d'un petit intervalle $\Delta l = 0,08 \text{ mm.}$, l'écartement du doublet sera :

$$2R \frac{d\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta + \Delta l \quad \text{du côté G du film (fig. 30)}$$

$$\text{et} \quad 2R \frac{d\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta - \Delta l \quad \text{du côté D du film.}$$

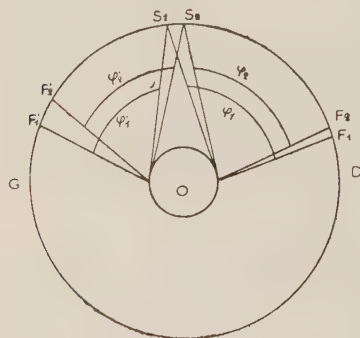


FIG. 30.

Donc, du côté G on observera toujours le doublet (si les raies sont suffisamment fines), du côté D les deux raies seront confondues pour : $2R \frac{d\lambda}{\lambda} \operatorname{tg} \theta = \Delta l$.

CORRECTION DE RATONNET ($\sigma = 36'$)

(Pour θm variant de 0 à 90° de 30' en 30'.)

θm	CORRECTION	θv	DIFFÉ- RENCE
1°30'	36'	0°54'	
2°00	35'59"	1°24'01"	1
2°30'	35'58"	1°54'02"	1
3°00	35'57"	2°24'03"	1
3°30'	35'55"	2°54'05"	2
4°00	35'53"	3°24'07"	2
4°30'	35'51"	3°54'09"	2
5°00	35'48"	4°24'12"	3
5°30'	35'45"	4°54'15"	3
6°00	35'42"	5°24'18"	3
6°30'	35'38"	5°54'22"	3
7°00	35'34"	6°24'26"	4
7°30'	35'30"	6°54'30"	4
8°00	35'25"	7°24'35"	4
8°30'	35'20"	7°54'40"	5
9°00	35'15"	8°24'45"	5
9°30'	35'09"	8°54'51"	5
10°00	35'03"	9°24'07"	6
10°30'	34'57"	9°55'03"	6
11°00	34'50"	10°25'10"	6
11°30'	34'43"	10°55'17"	7
12°00	34'36"	11°25'24"	7
12°30'	34'28"	11°55'32"	7
13°00	34'20"	12°25'40"	8
13°30'	34'12"	12°55'48"	8
14°00	34'03"	13°25'57"	8
14°30'	33'54"	13°56'06"	9
15°00	33'45"	14°26'15"	9
15°30'	33'36"	14°56'24"	9
16°00	33'27"	15°26'33"	9
16°30'	33'18"	15°56'42"	9
17°00	33'08"	16°26'52"	9
17°30'	32'58"	16°57'02"	10
18°00	32'47"	17°27'13"	11
18°30'	32'36"	17°57'24"	11

CORRECTION DE BATONNET (*suite*).

(Pour θm variant de 0 à 90° de 30' en 30'.)

θm	CORRECTION	θv	DIFFÉ- RENCE
19°00	32'25"	18°27'35"	12
19°30'	32'13"	18°57'47"	12
20°00	32'01"	19°27'59"	12
20°30'	31'49"	19°58'11"	12
21°00	31'37"	20°28'23"	13
21°30'	30'24"	20°58'36"	13
22°00	30'11"	21°28'49"	13
22°30	30'58"	21°59'02"	13
23°00	30'45"	22°29'15"	14
23°30'	30'31"	22°59°29"	14
24°00	30'17"	23°29'43"	14
24°30'	30'03"	23°59'57"	14
25°00	29'49"	24°30'11"	15
25°30'	29'34"	25°00'26"	15
26°00	29'19"	25°30'41"	15
26°30'	29'04"	26°00'56"	15
27°00	28'49"	26°31'11"	15
27°30'	28'34"	27°01'26"	15
28°00	28'19"	27°31'41"	15
28°30'	28'04"	28°01'56"	16
29°00	27'48"	28°32'12"	16
29°30'	27'32"	29°02'28"	16
30°00	27'16"	29°32'44"	17
30°30'	26'59"	30°03'01"	17
31°00	26'42"	30°33'18"	17
31°30'	26'25"	31°03'35"	17
32°00	26'08"	31°33'52"	17
32°30'	25'51"	32°04'09"	17
33°00	25'34"	32°34'26"	17
33°30'	25'17"	33°04'43"	17
34°00	25'00"	33°35'00"	18
34°30'	24'42"	34°05'18"	18
35°00	24'24"	34°35'36"	18
35°30'	24'06"	35°05'54"	18
36°00	23'48"	35°36'12"	18

CORRECTION DE BATONNET (*suite*).

(Pour θm variant de 0 à 90° de 30' en 30'.)

θm	CORRECTION	θv	DIFFÉ- RENCE
36°30'	23'30"	36°06'30"	
37°00	23'12"	36°36'48"	18
37°30'	22'54"	37°07'06"	18
38°00	22'36"	37°37'24"	18
38°30'	22'18"	38°07'42"	18
39°00	22'00"	38°38'00"	18
39°30'	21'41"	39°08'19"	19
40°00	21'22"	39°38'38"	19
40°30'	21'03"	40°08'57"	19
41°00	20'44"	40°39'16"	19
41°30'	20'25"	41°09'35"	19
42°00	20'06"	41°39'54"	19
42°30'	19'47"	42°10'13"	19
43°00	19'28"	42°40'32"	19
43°30'	19'09"	43°10'51"	19
44°00	18'50"	43°41'10"	19
44°30'	18'31"	44°11'29"	19
45°00	18'12"	44°41'48"	19
45°30'	17'53"	45°12'07"	19
46°00	17'34"	45°42'26"	19
46°30'	17'15"	46°12'45"	19
47°00	16'56"	46°43'04"	19
47°30'	16'37"	47°13'23"	19
48°00	16'18"	47°43'42"	19
48°30'	15'59"	48°14'01"	19
49°00	15'40"	48°44'20"	19
49°30'	15'21"	49°14'39"	19
50°00	15'02"	49°44'58"	19
50°30'	14'43"	50°15'17"	19
51°00	14'24"	50°45'36"	19
51°30'	14'06"	51°15'55"	19
52°00	13'47"	51°46'13"	19
52°30'	13'29"	52°16'31"	18
53°00	13'11"	52°46'49"	18
53°30'	12'53"	53°17'07"	18

CORRECTION DE BATONNET (*suite*).

(Pour θ *m* variant de 0 à 90° de 30' en 30'.)

θ <i>m</i>	CORRECTION	θ <i>v</i>	DIFFÉ- RENCE
54°00	12'35"	53°47'25"	18
54°30'	12'17"	54°17'43"	18
55°00	11'59"	54°48'01"	18
55°30'	11'41"	55°18'19"	18
56°00	11'23"	55°48'37"	18
56°30'	11'05"	56°18'55"	18
57°00	10'47"	56°49'13"	17
57°30'	10'30"	57°19'30"	17
58°00	10'13"	57°49'47"	17
58°30'	09'56"	58°20'04"	17
59°00	09'39"	58°50'21"	17
59°30'	09'22"	59°20'38"	17
60°00	09'05"	59°50'55"	17
60°30'	08'48"	60°21'12"	16
61°00	08'32"	60°51'28"	16
61°30'	08'16"	61°21'44"	16
62°00	08'00"	61°52'00"	15
62°30'	07'45"	62°22'15"	15
63°00	07'30"	62°52'30"	15
63°30'	07'15"	63°22'45"	15
64°00	07'00"	63°53'00"	15
64°30'	06'45"	64°23'15"	15
65°00	06'30"	64°53'30"	15
65°30'	06'15"	65°23'45"	15
66°00	06'00"	65°54'00"	15
66°30'	05'45"	66°24'15"	14
67°00	05'31"	66°54'29"	13
67°30'	05'18"	67°24'42"	13
68°00	05'05"	67°54'55"	13
68°30'	04'52"	68°25'08"	13
69°00	04'39"	68°55'21"	13
69°30'	04'27"	69°25'33"	13
70°00	04'14"	69°55'46"	12
70°30'	04'02"	70°25'58"	12
71°00	03'50"	70°56'10"	11
71°30'	03'39"	71°26'21"	11

CORRECTION DE BATONNET (*suite*).

(Pour θm variant de 0 à 90° de 30' en 30'.)

θm	CORRECTION	θv	DIFFÉ- RENCE
72°00	03'28"	71°56'32"	
72°30'	03'17"	72°26'43"	11
73°00	03'06"	72°56'54"	11
73°30'	02'55"	73°27'05"	11
74°00	02'45"	73°57'15"	10
74°30'	02'35"	74°27'25"	10
75°00	02'25"	74°57'35"	10
75°30'	02'16"	75°27'44"	9
76°00	02'07"	75°57'53"	9
76°30'	01'58"	76°28'02"	9
77°00	01'50"	76°58'10"	8
77°30'	01'42"	77°28'18"	8
78°00	01'34"	77°58'26"	8
78°30'	01'26"	78°28'34"	8
79°00	01'19"	78°58'41"	7
79°30'	01'12"	79°28'48"	7
80°00	01'05"	79°58'55"	7
80°30'	00'58"	80°29'01"	6
81°00	00'53"	80°59'07"	6
81°30'	00'47"	81°29'13"	6
82°00	00'42"	81°59'18"	5
82°30'	00'37"	82°29'23"	5
83°00	00'32"	82°59'28"	5
83°30'	00'28"	83°29'32"	4
84°00	00'24"	83°59'36"	4
84°30'	00'20"	84°29'40"	4
85°00	00'17"	84°59'43"	3
85°30'	00'14"	85°29'46"	3
86°00	00'11"	85°59'49"	3
86°30'	00'09"	86°29'51"	2
87°00	00'07"	86°59'53"	2
87°30'	00'05"	87°29'55"	2
88°00	00'03"	87°59'57"	2
88°30'	00'02"	88°29'58"	1
89°00	00'01"	88°59'59"	1
89°30'	00'00"	89°30'00"	0

DEUXIÈME PARTIE

PRÉPARATIONS DES OXYDES DE ZINC ÉTUDIÉS

CHAPITRE PREMIER

DISSOCIATION DU CARBONATE DE ZINC

1. Étude de la dissociation à la balance de Guichard.
2. Étude de la dissociation dans le vide.
3. Étude de la dissociation à pression constante de CO_2 .
4. Mécanisme de la dissociation.
5. Étude de la réversibilité de la dissociation.

La dissociation thermique du carbonate de zinc, d'après les travaux de M. Centnerszwer (21), donnerait lieu à la formation d'une solution solide d'oxyde de zinc dans le carbonate. Au lieu d'un équilibre univariant entre CO_2 et deux phases solides comme dans le cas de la calcite



il affirme avoir observé un équilibre bivariant. En opérant sous une pression constante de CO_2 , la dissociation, pour une température déterminée, s'arrêterait quand le taux d'oxyde de zinc atteint une certaine valeur, fonction croissante de la température. C'est seulement à partir de 580°C que la décomposition serait complète.

D'autre part l'existence de différents carbonates basiques de formule générale $n\text{CO}_3\text{Zn } m\text{ZnO } p\text{H}_2\text{O}$ a été signalée par différents auteurs. Dittler (22) donne $\text{CO}_3\text{Zn}, 2\text{ZnO},$

$2\text{H}_2\text{O}$, Bonsdorff (23), $2\text{CO}_2\text{Zn}$, 3ZnO , H_2O , Rose et Bous-singault (24) (25) CO_2Zn , ZnO , H_2O ... Pour essayer de mettre en évidence, dans la dissociation thermique de la smithsonite, des sels basiques de composition définie ou une solution solide nous avons d'abord fait l'étude de la décomposition à la balance de Guichard (26), la température du four croissant régulièrement (linéairement en fonction du temps).

L'échantillon qui a été utilisé provenait d'une masse concrétionnée de smithsonite (mine du Laurium) dont l'analyse chimique a donné les résultats suivants :

ZnO	98,00 %
Fe_2O_3	0,01 %
CdO	0,04 %
MgO	0,05 %
CaO	1,40 %
H_2O	0,50 %

Une analyse spectrochimique a permis en outre de détecter qualitativement des traces de plomb, d'étain, de manganèse (1).

. Étude de la dissociation à la balance de Guichard.

La substance, broyée et pulvérisée, passée au tamis (200), est placée dans une nacelle, plongeant à l'intérieur d'un four placé verticalement, et suspendue à l'une des extrémités du fléau d'une balance.

A l'autre extrémité du fléau est suspendue une tige de verre qui plonge dans un tube d'huile de vaseline, les

(1) Je remercie M. BARDET qui a bien voulu se charger de l'analyse spectrochimique et M. PATUREAU de l'analyse chimique.

pertes de poids de la substance sont compensées par la montée d'une certaine quantité d'huile de vaseline mesurée au moyen d'une burette graduée. Un faible courant de gaz carbonique desséché circule à l'intérieur du four (fig. 32)

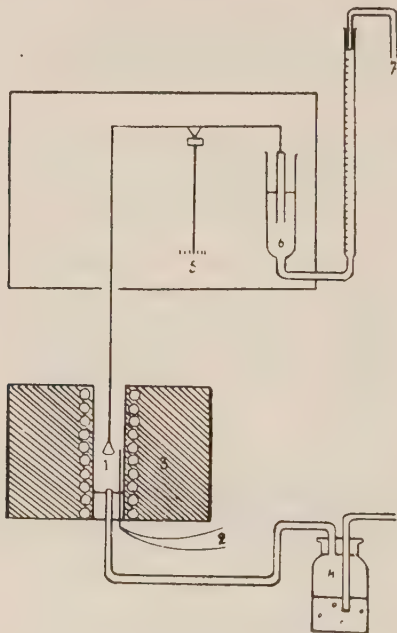


FIG. 32.

Les pertes de poids de la substance sont enregistrées toutes les cinq minutes. Dans une première expérience portant sur 0,106 gr. de carbonate, la température croît de 75° à l'heure. Dans une seconde expérience portant sur 0,083 gr., elle croît de 38° à l'heure.

Les résultats sont enregistrés dans les courbes 33 a et 33 b. La dissociation se poursuit régulièrement. Aucun palier, manifestant l'existence d'un sel basique de compo-

sition définie ou l'existence d'une solution solide dans un certain domaine de température, n'a été enregistré.

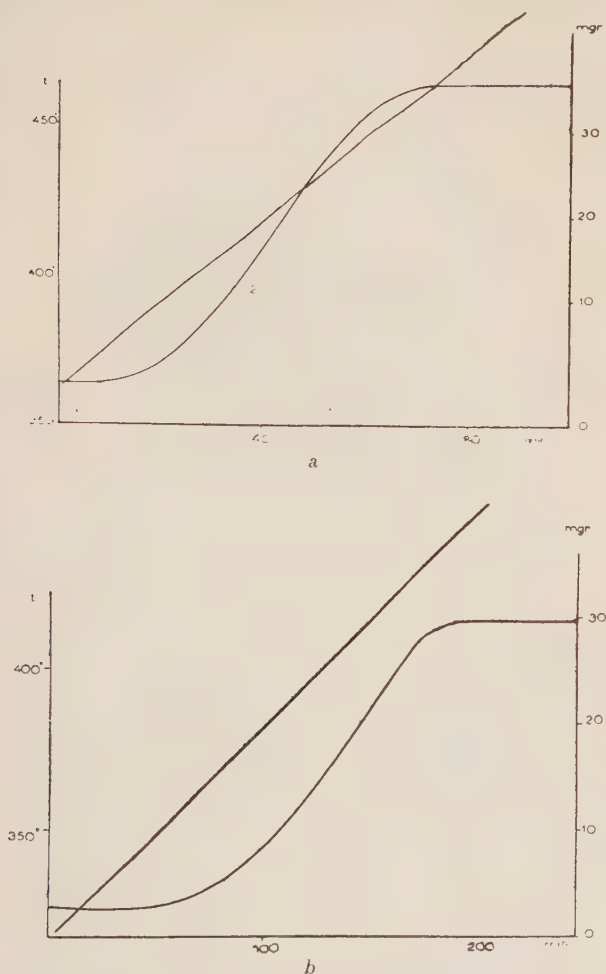


FIG. 33 a et 33 b.

(1) Courbe des températures. (2) Courbe des pertes de poids.

2. Étude de la dissociation dans le vide.

Nous avons également suivi les variations de tension de dissociation, la température croissant linéairement en fonction du temps ; nous avons utilisé l'appareil suivant (fig. 34) :

La substance est placée dans un tube de silice, de volum

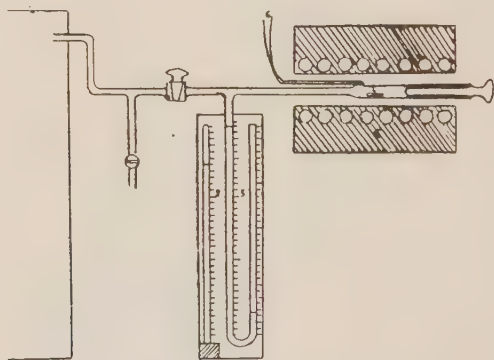


FIG. 34.

1. Trompe à mercure. 2. Baromètre. 3. Manomètre. 4. Substance.
5. Four. 6. Couple.

aussi réduit que possible, où l'on peut faire le vide au moyen d'une trompe à mercure. Un manomètre à mercure permet de lire à chaque instant la pression du gaz carbonique dégagé par la substance. On enregistre la différence des pressions indiquées par le manomètre et le baromètre.

De cette façon 0,127 gr. de smithsonite ont été dissociées, la température croissant linéairement de 48° C à l'heure. La dissociation commence à 160°, mais la pression du gaz carbonique reste très faible jusqu'à 300°, température à laquelle elle commence à croître très rapidement. A

aucun moment nous n'avons observé de ralentissement de la dissociation. La courbe (fig. 35) donne les variations de température et de pression observées.

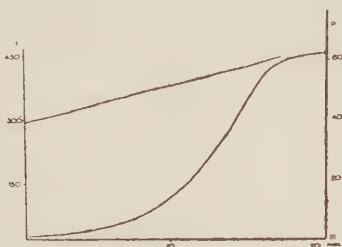


FIG. 35.

3. Étude de la dissociation à pression constante de CO_2 (pression atmosphérique) et à température constante.

Nous avons, enfin, suivi la dissociation de la smithsonite à différentes températures constantes, et nous avons

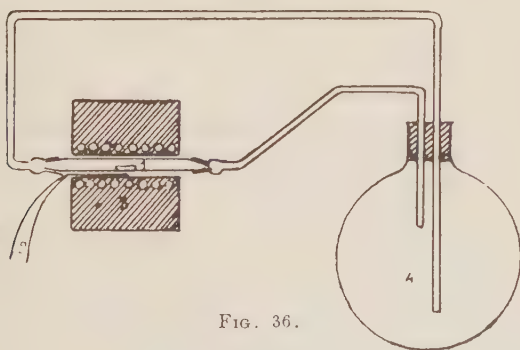


FIG. 36.

utilisé, à cet effet, le montage suivant (fig. 36) ; la substance est placée dans une nacelle à l'intérieur d'un tube en si-

lice portant à chaque extrémité un rodage permettant la manipulation de cette nacelle. Ces deux extrémités sont reliées à deux tubes plongeant dans un ballon de grand volume, de telle façon que soit créé, par un phénomène de thermosiphon, une circulation du gaz carbonique. On évite ainsi le plus possible l'adsorption du gaz à la surface de la poudre cristalline, adsorption qui peut gêner le départ du gaz carbonique provenant de la dissociation. De plus, cette grande réserve de gaz carbonique permet d'éviter une surpression notable du CO_2 , ce qui fausserait les conditions de l'expérience. A des intervalles de temps réguliers la nacelle était placée dans un dessiccateur à acide sulfurique avant de faire les pesées. Après chaque pesée l'appareil était rechargé en gaz carbonique.

De cette façon, nous avons commencé à dissocier 0,126 gr. de smithsonite à 300° . Mais à cette température la dissociation est d'une extrême lenteur. A 315° elle est encore très lente ; nous avons alors fait l'étude à 345° . A cette température nous avons obtenu *la dissociation totale du carbonate en 125 jours* (fig. 37 a).

A 385° , la dissociation totale ne demande que 260 heures de chauffage (fig. 37 b).

A 400° , la dissociation d'un petit cristal de smithsonite pesant 0,177 gr. a demandé 92 heures (on remarque l'allure caractéristique de la courbe de dissociation, dont nous essaierons de donner une explication) (fig. 37 c).

A 490° , la dissociation est très rapide et s'effectue en 15 minutes (fig. 37 d).

Les courbes 37 a, 37 b, 37 c, 37 d, représentent l'allure de la dissociation à ces différentes températures.

Donc, même à 345° , température à laquelle la vitesse de dissociation est très lente, (les pertes de poids sont de l'ordre du milligramme par 48 heures), nous n'avons pas

observé d'arrêt de la décomposition. La dissociation commencée se poursuit jusqu'à la décomposition complète de toute la matière présente. Nous n'avons donc pas affaire à un système bivariant (27). Et ceci confirme les travaux de Hultig, Meller et Lehman (28) et de Rustü Mehmet et Valensi (29).

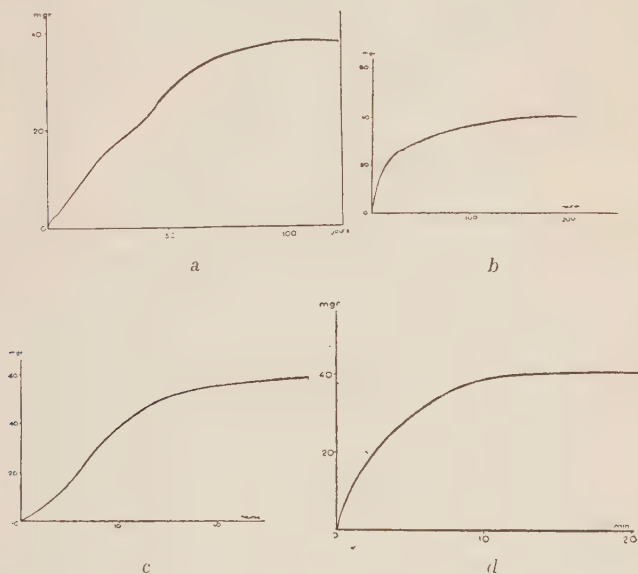


FIG. 37. — Dissociation de la smithsonite
à température constante et sous pression atmosphérique de CO_2 .
a) 345° ; b) 385° ; c) 400° ; d) 490° .

L'oxyde de zinc et le carbonate de zinc forment deux phases bien distinctes et non une seule phase constituée par une solution solide de l'oxyde dans le carbonate. Même en admettant que l'on soit arrivé à un équilibre pendant la dissociation à basse température, on n'aurait pas prouvé pour cela la formation d'une solution solide, car l'adsorption du

gaz carbonique à la surface de la poudre cristalline ou la formation d'une pellicule compacte d'oxyde peuvent aussi être un facteur d'équilibre ; si l'on veut appliquer la règle des phases dans ces conditions, il faut tenir compte, non seulement des facteurs de température et pression, mais aussi du facteur adsorption. Ce facteur adsorption aura d'autant moins d'importance que l'on opérera dans des conditions qui permettront l'élimination continue du gaz dégagé dans l'expérience.

4. Mécanisme de la dissociation.

La courbe de dissociation du petit cristal de smithsonite (fig. 37) présente une particularité. La vitesse de dissociation diminue peu de temps après le début de la décomposition et peut même devenir très faible lorsqu'on opère à une température peu supérieure à la température du commencement de la dissociation ; mais après quelque temps de chauffage elle croît très nettement, puis diminue à nouveau et tend enfin vers zéro. Nous avons essayé d'interpréter ce phénomène en mettant en évidence le mécanisme de la dissociation.

Un petit cristal de smithsonite pesant 0,0725 gr. est soumis à une dissociation partielle (correspondant à la composition 77 CO_2Zn , 23 ZnO). Il ne donne plus dans l'étude aux rayons X que le diagramme de l'oxyde de zinc formant une couche à la surface du cristal. Toutes les taches de diffraction données par le cristal ont disparu. Si on enlève cette couche d'oxyde, soit par dissolution dans un acide dilué, soit tout simplement en usant superficiellement les faces du cristal, on obtient le diagramme du carbonate inaltéré. La dissociation se produit donc, de l'extérieur du cristal vers l'intérieur. C'est cette couche d'oxyde de zinc

en grains très petits qui, en s'épaississant, ralentit le départ du gaz carbonique. En effet, si l'on a soin de l'éliminer, la courbe de dissociation reprend l'allure qu'elle avait au début et si on l'enlève assez fréquemment on obtient une courbe qui ne présente plus de point d'inflexion.

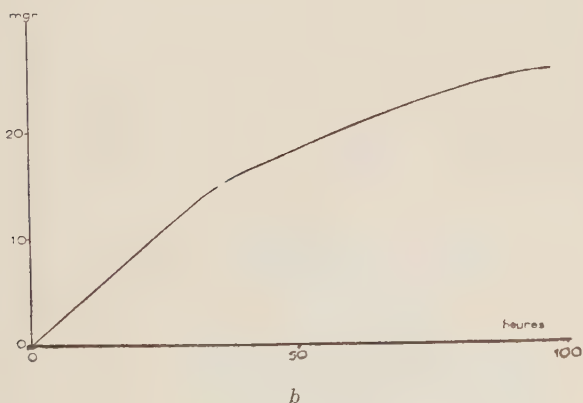
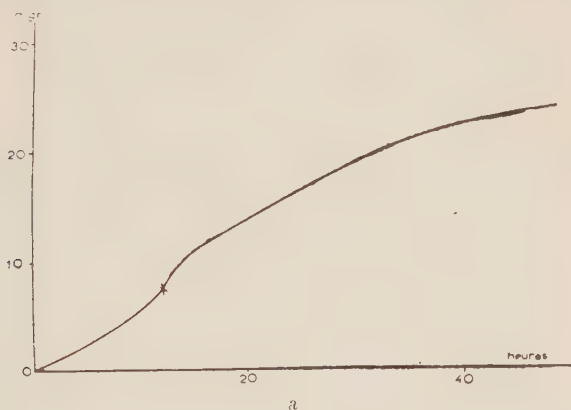


FIG. 38. — Dissociation d'un cristal de smithsonite.

- a) La couche d'oxyde formée en surface a été enlevée après la marque (X).
- b) La couche d'oxyde a été enlevée toutes les 2 heures.

L'accélération qui succède à ce ralentissement s'explique par le grossissement des grains d'oxyde avec formation de fissures devenant de plus en plus larges.

Les deux courbes suivantes représentent la dissociation d'un cristal de smithsonite à température constante (400° C) et pression constante de CO₂ (pression atmosphérique), la couche d'oxyde ayant été grattée à la surface du cristal après la marque (X) (fig. 38 *a*), et après chaque pesée, toutes les deux heures (fig. 38 *b*).

5. Étude de la réversibilité de la dissociation.

Nous avons essayé d'établir l'équilibre :



entre le carbonate de zinc, l'oxyde de zinc et le gaz carbonique au moyen de l'appareil schématisé (fig. 34).

0,225 gr. de CO₃Zn ont été chauffés sous vide à 265° pendant 160 heures. La pression du gaz carbonique s'est élevée jusqu'à 26 mm. de mercure.

Puis nous avons abaissé la température à 237°. La pression a légèrement diminué (25 mm. 5), par suite de l'abaissement de température, puis a recommencé à croître. Nous avons de nouveau abaissé la température à 215° C ; il s'en est suivi une nouvelle diminution de la tension, correspondant à l'abaissement de température (25 mm.), mais aucune nouvelle variation de pression ne s'est manifestée ; une augmentation de la tension correspondait à un nouveau départ de gaz carbonique, mais la température à laquelle l'expérience a été faite (215° C), voisine de la température du début de la décomposition, correspond à une vitesse de dissociation très faible et il aurait fallu attendre très longtemps pour mettre en évidence une augmentation de pres-

sion ; une diminution de la tension correspondrait à une recombinaison du carbonate de zinc :



En abaissant une nouvelle fois la température à 190° C nous n'avons encore constaté aucune variation de pression. *La dissociation du carbonate de zinc n'est donc pas réversible.*

Nous n'avons pu obtenir la synthèse du carbonate de zinc qu'à partir d'oxyde de zinc fraîchement dissocié et sous haute pression (260 kilogrammes de CO_2 à 370° C pendant 60 heures), la pression étant mesurée au moyen d'un manomètre. L'analyse aux rayons X a vérifié la synthèse. Tout essai de synthèse, (réalisé à des pressions et des températures inférieures) et à partir d'oxyde de zinc ne provenant pas de la dissociation du carbonate, a échoué.

CHAPITRE II

DISSOCIATION DU NITRATE DE ZINC

Le nitrate de zinc donne entre 17° C et 35° C l'hexahydrate $(\text{NO}_3)_2\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dont nous avons suivi la dissociation à température constante, dans un léger courant d'air sec.

Les cristaux fondent à 36° 4 en donnant un liquide brun foncé. Trois séries d'expériences ont été réalisées à 130°, 200° et 400° C.

— 0,883 gr. de nitrate ont été dissociés à 130° C. Les variations de poids, enregistrées en fonction du temps, sont résumées dans la courbe suivante (fig. 39 a). Avant chaque pesée la substance était ôtée du four et placée dans un dessiccateur. Cette courbe montre des amorces de paliers cor-

respondant vraisemblablement à différents nitrates basiques.

— 1,107 gr. de nitrate ont été dissociés à 200° C.

A cette température, la dissociation est beaucoup plus rapide et doit se faire au fond d'un creuset pour éviter que la substance ne soit projetée au dehors, le départ brusque des gaz provoquant une violente agitation du liquide.

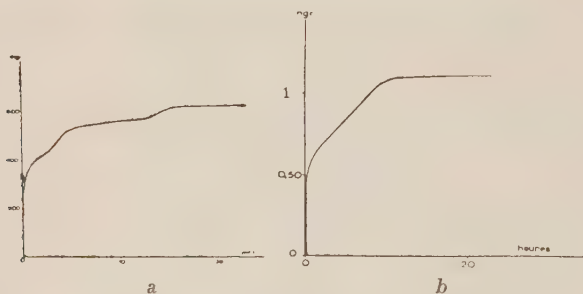


FIG. 39.

a) Dissociation de 0,883 gr. de $(\text{NO}_3)_2 \text{Zn}, 6 \text{H}_2\text{O}$ à température constante (130° C).

b) Dissociation de 1,107 gr. de $(\text{NO}_3)_2 \text{Zn}, 6 \text{H}_2\text{O}$ à 200° C.

On trouve à la fin de l'expérience, l'oxyde de zinc en masses floconneuses, adhérentes aux parois du récipient; au fond du creuset la substance est de couleur brun foncé; au contraire, les masses se trouvant le plus près des bords sont blanches. Un chauffage prolongé ne modifie pas l'aspect de ce résidu. La courbe 39 b représente les variations de poids enregistrées en fonction du temps pendant la dissociation.

A 400°, la dissociation est très rapide et ne dure que quelques minutes; l'oxyde formé même en présence d'un courant d'air qui élimine le N_2O_4 naissant est d'une couleur brun clair. Nous avons prolongé le chauffage pendant 13 jours sans que la substance change d'aspect.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE AUX RAYONS X DE L'OXYDE DE ZINC PRÉPARÉ A PARTIR DU CARBONATE ET A PARTIR DU NITRATE DE ZINC

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE L'OXYDE DE ZINC PRÉPARÉ PAR DISSOCIATION DU CARBONATE

1. Épitaxie de l'oxyde de zinc sur le réseau du carbonate.
2. Essai d'interprétation des orientations des cristallites d'oxyde de zinc.

1. Épitaxie de l'oxyde de zinc sur le réseau du carbonate (30).

Un cristal de smithsonite ne s'effrite pas après sa dissociation. Même totalement dissocié il garde une certaine cohésion et les petits cristaux d'oxyde de zinc formés se présentent avec des orientations déterminées, mises en évidence par les renforcements des raies de diffraction dans les diagrammes de rayons X.

Nous avons fait cette étude sur un petit cristal de smithsonite limité par le rhomboèdre e^3 (311).

Ce cristal de smithsonite dissocié était réglé de telle façon que la face e^3 (311) soit parallèle à l'axe de la chambre de diffraction, la rotation se faisant :

a) dans une première série d'expériences autour d'une rangée quelconque de la face e^3 ;

l_1 dans une seconde série d'expériences autour de la rangée (332) (c'est-à-dire la bissectrice inclinée de l'angle de la face) ;

c) dans une troisième série d'expériences autour de la rangée $[1\bar{1}0]$, c'est-à-dire autour de la rangée parallèle à l'axe binaire.

a) *Rotation autour d'une rangée quelconque de la face e^3 .*

Sur tous ces diagrammes nous avons observé un renforcement très net au centre de la raie (10.0) de l'oxyde de zinc. Par conséquent *la face (10.0) du cristal d'oxyde de zinc, c'est-à-dire une face m du cristal hexagonal est dans le plan de la face e^3 (311) du cristal de smithsonite.*

b) *Rotation autour de la rangée $[3\bar{3}2]$ du rhomboèdre e^3 .*

Les diagrammes ainsi obtenus présentent des raies avec des renforcements très nets situés au niveau de la strate centrale (raies (10.0), (10.1) (20.0)) et à des distances respectives de cette strate de 5 mm et 17,5 mm. pour les raies (10.2) (12.1) et (11.0) (10.3) (20.3) (diamètre de la chambre 240 mm.).

c) *Rotation autour de la rangée $[110]$ du rhomboèdre e^3 (axe binaire).*

Les diagrammes présentent alors des raies avec des renforcements d'intensité au niveau de la strate centrale (raies (10.0) (10.2) (11.0) (20.0) et à des distances respectives de cette strate de 8 mm et 12,5 mm. pour les raies (00.2) (10.1) (10.3) et (11.0) (11.2) (20.1).

Pour définir les orientations du cristal d'oxyde de zinc,

nous avons calculé la distance entre les nœuds de la rangée autour de laquelle la rotation est faite. En calculant la distance entre les nœuds des rangées contenues, dans le plan (10.0) de l'oxyde de zinc, on en déduit la notation de la rangée autour de laquelle la rotation est faite, ce qui définit les positions de l'oxyde de zinc. Ces positions sont naturellement des positions moyennes autour desquelles oscillent des positions d'orientations voisines.

**Calcul de la distance n entre les nœuds des rangées
du réseau vrai de l'oxyde de zinc,
contenues dans le plan (10.0).**

Ces rangées ont pour caractéristiques oqr , q et r étant premiers entre eux.

$$n_{oqr} = \sqrt{p^2 a^2 + r^2 c^2}.$$

Le tableau suivant donne la distance entre les nœuds de ces rangées :

$o q . r$	n	$o q . r$	n
[01.0]	3,24 Å	[03.2]	14,20 Å
[00.1]	5,18	[05.2]	19,21
[01.1]	6,11	[01.3]	9,55
[02.1]	8,30	[02.3]	11,04
[03.1]	11,00	[04.3]	15,75
[04.1]	13,96	[01.4]	10,81
[05.1]	17,01	[03.4]	14,18
[01.2]	10,85	[04.5]	28,90

**Calcul de la distance entre les nœuds des rangées
autour desquelles ont été faites les rotations.**

— dans le premier cas (rotation autour de la rangée (332) du rhomboèdre c^3), la distance entre les renforcements correspond à des distances entre les nœuds de 5,7 Å et 3,6 Å.

Ce qui correspond aux rangées :

$$[01.1] \text{ et } [01.0],$$

de l'oxyde de zinc.

— Dans le deuxième cas (rotation autour de la rangée $[110]$ du rhomboèdre e^3) la distance entre les renforcements correspond aux distances $8,50 \text{ \AA}$ et $4,95 \text{ \AA}$, distance qui caractérise les rangées :

$$[02.\bar{1}] \text{ et } [00.1]$$

de l'oxyde de zinc.

Dans le plan (10.0) ces rangées doivent être perpendiculaires puisque dans les deux séries de diagrammes la rotation a été faite autour de deux axes perpendiculaires.

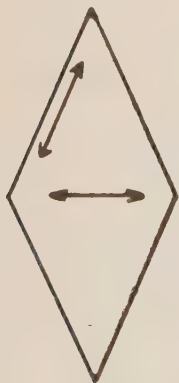


FIG 40.

En effet les rangées $[01.0]$ et $[00.1]$ sont rigoureusement perpendiculaires ; les rangées $[01.1]$ et $[02.\bar{1}]$ forment un angle légèrement supérieur à 90° . Dans la figure 40 les flèches indiquent les positions moyennes de l'axe c des cristallites d'oxyde de zinc, sur une face e^3 du cristal de smithsonite ; la face m des cristallites d'oxyde de zinc étant parallèle approximativement à la face e^3 du rhomboèdre de carbonate de zinc.

2. Essai d'interprétation des orientations des cristallites d'oxyde de zinc.

En comparant la disposition des atomes dans la face e^3 du rhomboèdre de smithsonite et dans la face m du réseau de l'oxyde de zinc, on remarque que les distances entre les

nœuds des rangées $[112]$ du carbonate (arêtes du rhomboèdre) et $[00.1]$ de l'oxyde ne diffèrent que de $0,4 \text{ \AA}$ ($5,6 \text{ \AA}$ et $5,2 \text{ \AA}$). Il suffit de supposer un glissement de $1,9 \text{ \AA}$ des rangées $[112]$ du carbonate l'une par rapport à l'autre pour trouver la position des atomes de zinc dans ZnO . De plus, dans cette face e^2 du carbonate, un atome d'oxygène reste lié à l'atome de zinc après le départ d'un groupe CO^2 et il suffit qu'il se déplace de $0,5 \text{ \AA}$ pour venir occuper les places de l'oxygène dans le réseau de l'oxyde de zinc. Il en est de même pour la deuxième orientation. Les distances entre les nœuds des rangées $[110]$ du carbonate et $[00.1]$ de l'oxyde de zinc ne diffèrent que de $0,6 \text{ \AA}$ ($5,2$ et $4,6 \text{ \AA}$). En supposant un glissement de $2,3 \text{ \AA}$ de deux rangées voisines provoqué par le départ du gaz carbonique, on retrouve la position des atomes de zinc et d'oxygène dans l'édifice ZnO .

Ces deux orientations paraissent donc s'expliquer en supposant de petits déplacements des atomes de zinc provoqués par le départ du gaz carbonique, ce qui entraîne une contraction du réseau du carbonate.

CHAPITRE II

RAIES SUPPLÉMENTAIRES OBSERVÉES SUR LES DIAGRAMMES D'OXYDE DE ZINC

1. Préparé à partir du carbonate.
2. Préparé à partir du nitrate.

En prolongeant suffisamment les temps de pose, des raies nouvelles, de faible intensité, apparaissent sur les diagrammes.

1. Oxyde de zinc provenant du carbonate.

On avait déjà remarqué pendant la pesée des résidus de smithsonite calcinée une très légère augmentation de poids avec le temps (de l'ordre du milligramme) pour un poids de substance de 150 mgr. environ. Le produit, dès sa sortie du four, était placé dans un dessiccateur à acide sulfurique. On pouvait penser à une adsorption de l'humidité de l'air par la poudre cristalline pendant la pesée (après sa sortie du dessiccateur). Les rayons X ont montré la présence d'une faible quantité d'hydrozincite, formée vraisemblablement à la surface des cristallites d'oxyde fraîchement formés qui retiennent par adsorption une couche de gaz carbonique. On peut mettre en évidence cette couche de gaz carbonique en chauffant l'oxyde sous un vide poussé (par exemple avec l'appareil schématisé fig. 34), et en recueillant les gaz au moyen de la trompe à mercure. Ces gaz sont entièrement absorbés par la potasse. D'ailleurs si l'on a soin d'éliminer complètement cette couche de gaz carbonique on ne remarque plus la formation d'hydrozincite.

Si au lieu de dissocier de la smithsonite, on dissocie du carbonate de zinc préparé chimiquement, on n'observe pas cette formation d'hydrozincite, même si l'on place l'oxyde fraîchement dissocié dans une atmosphère saturée d'humidité. Ceci est dû sans doute au fait que l'oxyde obtenu à partir de la smithsonite donne lieu à la formation de grains plus petits et moins complètement formés que le carbonate chimique (ce qui se traduit sur les diagrammes de rayons X par des raies plus larges et plus floues ; nous ferons plus loin une étude détaillée sur l'élargissement des raies).

Remarque. — La calcination de la smithsonite dans le vide donne lieu à la formation d'un anneau noir sur le tube

à la sortie du four. L'analyse aux rayons X montre que cet anneau est formé d'oxyde de zinc et de zinc métallique, provenant vraisemblablement de la réduction de l'oxyde de zinc par des impuretés du minerai. (Aucune trace d'oxygène libéré n'a pu être mise en évidence.)

On peut même observer cet anneau noir en calcinant de la smithsonite dans un petit tube ouvert, sur la flamme d'un bec Bunsen.

Dans le vide l'oxyde se sublime à partir de 450° ; à 900° un chauffage pendant 60 heures suffit pour sublimer entièrement un poids de 0,120 gr. de substance. Quand on opère avec de la smithsonite dont l'analyse chimique est donnée plus haut on trouve un résidu de chaux qui constitue l'impureté la plus importante.

2. Oxyde provenant du nitrate.

Nous avons vu que la calcination du nitrate de zinc donne lieu d'abord à la fusion du produit puis à un départ brusque d'eau et de vapeurs nitreuses qui provoque des projections de substances solides sur les parois du récipient. Ce résidu adhérent aux parois est blanc et donne des spectres purs. Au contraire celui qui reste au fond du creuset est brun jaunâtre et donne aux rayons X des spectres qui présentent une série de raies supplémentaires que l'on a essayé d'identifier grâce aux travaux de Feitknecht (30). Feitknecht a mis en évidence deux nitrates basiques :



dont il a publié les spectres X.

Le réseau supplémentaire observé correspondrait au nitrate basique $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$.

Si l'on élève la température à 400° on n'observe plus la

formation de ce nitrate, mais le résidu solide du fond du creuset reste toujours légèrement coloré, ce qui prouve la présence de traces de vapeurs nitreuses adsorbées à la surface de la poudre.

Les oxydes les moins colorés sont ceux qui sont obtenus en présence d'un courant d'air.

CHAPITRE III

MESURE PRÉCISE DES PARAMÈTRES DES DEUX OXYDES

L'intervalle réticulaire d'un plan hkl du réseau hexagonal est lié aux paramètres a et c de la maille par la relation :

$$d_{hkl} = a \sqrt{\frac{1}{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}}.$$

Donc tous les plans de notation hko sont indépendants du paramètre c et pourront donner avec la méthode indiquée dans la 1^{re} partie une mesure précise du paramètre a .

Pour avoir l'intervalle c on pourra utiliser les plans $(00, l)$ bien qu'ils aient un facteur de structure faible.

a) *Oxyde provenant du carbonate.*

Cet oxyde dissocié à basse température donne des grains très petits et les raies de son spectre sont élargies et peu intenses. Après un chauffage prolongé à 450° et d'autant plus rapide qu'on élève la température il donne de meilleurs diagrammes sur lesquels il est possible de faire de très

bonnes mesures. Le tableau suivant résume les résultats expérimentaux.

N ^{os}	NOTATION	INTERVALLE 2l EN mm	θ	log d	a
28	31.0	216,30	80°40'	$\bar{1},89154$	3,2432
27	22.0	191,90	71°28'40	$\bar{1},90885$	3,2428
20	30.0	148,80	55°42'30	$\bar{1},97129$	3,2426
14	12.0	125,48	46°24'45	0,02581	3,2422
7	20.0	90,38	33°12'40	0,14718	3,2410
5	11.0	77,25	28°17'	0,21013	3,2446
1	10.0	44,15	16°52'30	0,44873	3,2449

La valeur correcte de a est donnée par l'extrapolation de la droite obtenue pour $\theta = 90^\circ$.

On trouve (fig. 41 a) : $a = 3,2437 \pm 0,0003$.

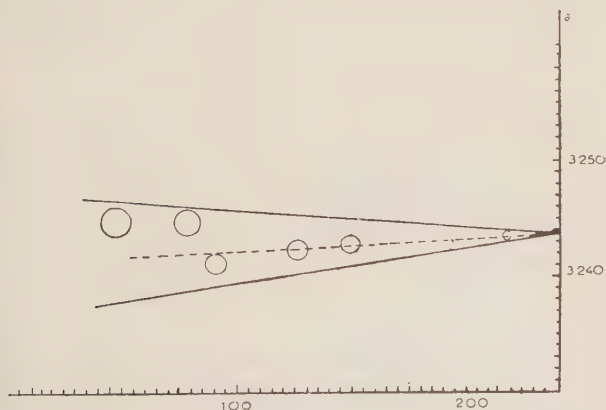


FIG. 41 a.

Mesures du paramètre a de l'oxyde de zinc.

Mesures du paramètre.

Résultats expérimentaux :

N ^{os}	NOTATION	INTERVALLE 2 <i>l</i> EN mm	θ	<i>d</i>	<i>c</i>
23	00.6	168,50	62°38'26	0,8633	5,4930
10	00.4	98,60	36°18'03	1,2984	5,4936
2	00.2	47,72	17°12'48	2,5975	5,495

L'extrapolation donne à *c* la valeur :

$$c = 5,4923 \pm 0,0015.$$

La raie 0006 étant de faible intensité, il n'est pas possible de donner *c* avec une meilleure précision.

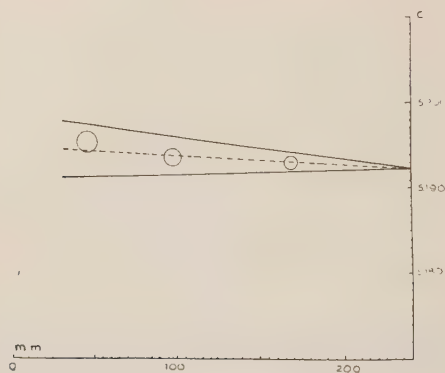


FIG. 41 b.

Mesure du paramètre *c* de l'oxyde de zinc.

b) *Oxyde provenant du nitrate.*

Cet oxyde est parfaitement cristallisé et donne de beaux diagrammes. Sur ces clichés nous avons retrouvé les mêmes mesures dans les limites d'erreurs prévues, que dans le cas de l'oxyde provenant du carbonate.

Comparaison des paramètres avec ceux de la zincite.

La finesse des raies données par la zincite a permis de comparer ses paramètres avec ceux des deux oxydes précédents, en faisant des spectres des mélanges.

1° Zincite. — Oxyde provenant du carbonate.

2° Zincite. — Oxyde provenant du nitrate.

Aucun dédoublement des raies n'a été observé dans les deux cas, ce qui vérifie la constante des paramètres des oxydes de zinc étudiés.

La zincite, étant cristallisée en gros grains, donne des raies ponctuées qui se détachent nettement sur les raies données par les deux autres oxydes.

CHAPITRE IV

MESURE DE LA GROSSEUR ET DE LA DÉFORMATION DES GRAINS D'OXYDE DE ZINC PROVENANT DE LA DISSOCIATION DU CARBONATE

La méthode que nous avons utilisée pour obtenir les spectres Debye et Scherrer, se prête tout particulièrement à l'étude de l'élargissement des raies.

En effet, une des causes d'élargissement des raies, qui s'ajoute à l'effet de la finesse des particules ou de la distor-

sion du réseau est la présence dans le rayonnement de la radiation $K\alpha_2$. Les radiations $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ donnent des raies de diffraction qui se superposent quand les angles de diffraction sont faibles, ce qui provoque un élargissement des raies quand l'angle de diffraction croît et un dédoublement des raies pour les grands angles de diffraction. Dans notre montage on élimine complètement la radiation $K\alpha_2$ et il est ainsi possible d'étudier l'élargissement des raies du spectre donné uniquement par $K\alpha_1$.

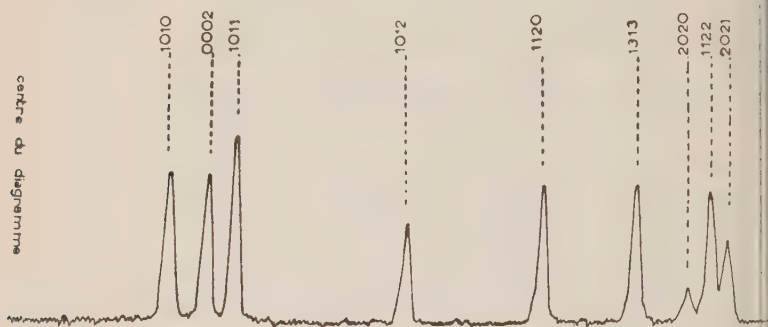


FIG. 42.

La largeur de ces raies dépend d'abord des conditions géométriques dans lesquelles le spectre a été obtenu. Quand la substance analysée est constituée par des cristaux bien formés et que son coefficient d'absorption n'est pas trop faible, la largeur des raies est prévue par la relation L_0 , indiquée dans la première partie. C'est le cas de l'oxyde de zinc provenant de la dissociation du nitrate de zinc. On observe une concordance satisfaisante entre les résultats expérimentaux et les prévisions théoriques (fig. 42 présentant l'enregistrement microphotométrique de l'oxyde provenant du nitrate.)

Au contraire, le diagramme d'oxyde de zinc provenant de la dissociation du carbonate à basse température, obtenu dans les mêmes conditions expérimentales, présente des raies élargies et floues.

Dehlinger et Kochendörfer (31) ont montré que deux causes peuvent intervenir pour élargir les raies.

a) D'abord la finesse des particules :

On sait que l'intensité des rayons réfléchis sous l'angle $(\theta + \varepsilon)$ par une masse de particules cristallisées, supposées parfaites et identiques, d'orientation quelconque, est égale à :

$$I = N^2 u^2 \left[\frac{\sin \Phi}{\Phi} \right]^2$$

où :

$$\Phi = \frac{2 \pi N d \varepsilon}{\lambda} \cos \theta.$$

N étant le nombre des plans réticulaires de chaque cristallite ;

d l'intervalle réticulaire ;

u l'amplitude de l'onde diffractée par un plan ;

θ l'angle de réflexion.

La mesure de la largeur des raies se faisant sur les enregistrements microphotométriques à mi-hauteur de l'intensité maxima, la valeur de ε pour laquelle l'intensité est égale à la moitié de l'intensité maxima est réalisée pour :

$$\Phi = 0,444 \pi$$

et égale à :

$$\varepsilon = 0,222 \frac{\lambda}{N d \cos \theta}$$

$$= 0,222 \frac{\lambda}{e \cos \theta},$$

e étant l'épaisseur du cristal.

La largeur du faisceau diffracté est égale à 4ε soit :

$$l = \frac{0,89 \lambda}{e \cos \theta}.$$

L'élargissement des raies est donc, si l_0 est la largeur due aux conditions géométriques de l'expérience :

$$l - l_0 = \frac{0,89 \lambda}{e \cos \theta}$$

d'où l'épaisseur des particules :

$$e = \frac{0,89 \lambda}{l - l_0} \quad \frac{1}{\cos \theta}.$$

b) Une distorsion des plans réticulaires peut également provoquer l'élargissement des raies.

Supposons que les plans réticulaires du cristal varient en oscillant autour d'une valeur moyenne. Soit $\frac{\Delta d}{d}$ la variation relative. Il s'ensuivra une variation $d\theta$ de l'angle de réflexion qu'on trouvera en différentiant la relation de Bragg

$$2 d \sin \theta = \lambda$$

$$\frac{\Delta d}{d} + \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \frac{d\theta}{d\theta} = 0$$

$$d\theta = - \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta.$$

L'élargissement angulaire de la raie sera $2 d\theta$.

C'est-à-dire :

$$2 \frac{\Delta d}{d} \operatorname{tg} \theta.$$

On voit que suivant la cause qui provoque l'élargissement des raies, la variation de cet élargissement en fonction de l'angle de diffraction sera différente.

Dans le premier cas (effet grosseur de grains) la loi de variation sera de la forme $\frac{C}{\cos \theta}$, dans le deuxième cas (effet déformation du réseau) $C'tg \theta$. Il sera donc possible de les distinguer.

Nous avons examiné le spectre d'un oxyde de zinc provenant de la dissociation de smithsonite à 380°. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau suivant :

N ^{os}	NOTATION	θ	l mm	l_0 mm	$l-l_0$ mm	ÉLARGISSEMENT (EN RADIANs)
1	10 $\bar{1}$ 0	15°52'	0,32	0,15	0,17	4,5 10 ⁻³
3	10 $\bar{1}$ 1	18°07'	0,40	0,15	0,25	6,5 »
5	11 $\bar{2}$ 0	28°17'	0,44	0,15	0,29	7,8 »
6	10 $\bar{1}$ 3	31°27'	0,45	0,18	0,27	7,0 »
8	11 $\bar{2}$ 2	33°38'	0,46	0,18	0,28	7,3 »
13	20 $\bar{2}$ 3	44°49'	0,50	0,18	0,32	8,3 »
15	12 $\bar{3}$ 1	47°39'	0,60	0,20	0,40	10,5
21	12 $\bar{3}$ 3	58°08'	1,00	0,20	0,80	21,0 »
24	20 $\bar{2}$ 5	67°00	1,40	0,25	1,15	30,0 »
27	22 $\bar{4}$ 0	71°28'	1,70	0,30	1,40	36,0 »

La courbe (1) (fig. 43) représente les variations de cet élargissement en fonction de l'angle θ . L'épaisseur moyenne des cristallites calculées à partir des raies (10.0) (10.1) (11.0) (10.3) (11.2) (20.3) est

$$e = \frac{0,89 \times 1,54}{l - l_0} = \frac{1}{\cos \theta}.$$

Les valeurs trouvées oscillent autour de :

$$e = 230 \text{ Å.}$$

Mais le calcul de la grosseur des particules à partir des raies (12.0), (12.3) (20.5) et (22.0) donne des valeurs très différentes de $e = 230 \text{ \AA}$.

Il faut donc supposer, pour expliquer les écarts observés, que le réseau cristallin est légèrement déformé. Si la finesse des particules intervenait seule, il faudrait que les points trouvés se rangent sur la courbe (2) en pointillés, d'équation :

$$\Delta l = \frac{0,89 \times 1,54 \times 240}{2 \pi \times 230 \times \cos \theta} = \frac{0,23}{\cos \theta}.$$

La courbe expérimentale est donc de la forme :

$$\Delta l = \frac{0,23}{\cos \theta} + C' \operatorname{tg} \theta.$$

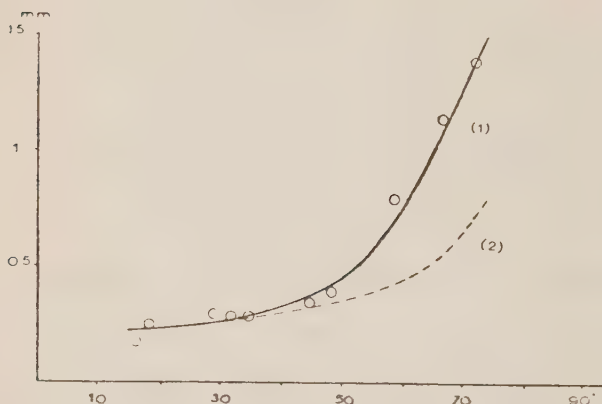


FIG. 43. — Variations de l'élargissement des raies en fonction de θ .

Courbe (1) : courbe expérimentale.

Courbe (2) : courbe théorique en supposant seulement l'élargissement dû à la finesse des particules.

En donnant à la constante C' la valeur $C' = 0,30$, on retrouve, avec une concordance satisfaisante, les résultats expérimentaux.

D'après cette valeur la déformation relative des plans réticulaires est de :

$$\frac{\Delta d}{d} = 0,004.$$

Donc l'oxyde de zinc provenant de la dissociation de la smithsonite à 380° donne des cristallites très petites (de l'ordre de 230 Å) dont le réseau est légèrement déformé.

Quand on élève la température de dissociation, les grains grossissent et cette déformation disparaît. Par exemple, l'élargissement des raies d'un spectre d'oxyde de zinc provenant du carbonate dissocié à 490° peut être expliqué uniquement en faisant intervenir la finesse des particules. Les points expérimentaux se rangent sur une courbe de la forme :

$$\Delta l = \frac{C}{\cos \theta}.$$

Si l'on élève encore la température, les grains deviennent de plus en plus gros, de plus en plus rapidement. A 800°, il suffit d'un chauffage de quelques heures pour obtenir un oxyde qui donne un spectre présentant des raies étroites et bien formées.

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons cherché à améliorer l'obtention des spectres Debye et Scherrer en utilisant le rayonnement strictement monochromatique donné par un monochromateur à cristal de quartz courbé. Les diagrammes obtenus présentent des raies extrêmement fines et sont exempts de la diffusion due au fond continu et de toute diffusion-parasite. Il est même possible d'éliminer le rayonnement $K\alpha$.

On peut ainsi observer des raies de diffraction correspondant à de très grandes intervalles réticulaires, ce qui permet l'étude des corps possédant de grandes mailles (en particulier les corps organiques).

D'autre part les conditions expérimentales bien définies dans lesquelles sont réalisés les diagrammes permettent une analyse géométrique des raies du spectre. On en déduit le pointage correct des raies et par conséquent la mesure précise des intervalles réticulaire. De plus, la position du bord des raies, à partir duquel sont faits les pointés, étant indépendant du coefficient d'absorption de la substance, l'emploi d'une formule de correction semi-empirique pour les corps peu absorbants est évitée. En prenant les précautions nécessaires, on peut faire des mesures absolues de paramètres à $3 \cdot 10^{-4}$ Å près, avec une chambre de 240 mm. de circonférence.

Cette définition géométrique rigoureuse, et l'élimination de la radiation $K\alpha_2$ permettent de préciser la largeur théorique de chaque raie, ce qui sert de base à l'étude de leur

élargissement (élargissement pouvant être provoqué, soit par la finesse des particules, soit par des déformations de réseau, soit par l'agitation thermique).

En outre, la technique que nous avons mise au point, permet d'utiliser des bâtonnets de grosseur appréciable sans que la finesse des raies en soit affectée. Cet avantage pourra être mis en valeur pour essayer de diminuer les temps de pose des spectres Debye et Scherrer, en utilisant une plus grande masse de matière ; on pourra également envisager la construction d'un microfour placé dans l'axe de la chambre permettant des études à haute température. Enfin, les enregistrements microphotométriques de ces spectres présentent des raies dont les pieds sont alignés depuis les plus faibles angles de diffraction jusqu'aux plus grands, ce qui facilite beaucoup les lectures d'intervalles et d'intensités. Cette méthode a été appliquée à l'étude de l'oxyde de zinc actif, utilisé dans les réactions d'hydrogénation (synthèse du méthanol). L'activité catalytique d'un corps dépend en particulier de la nature des produits qui servent à sa préparation. L'oxyde de zinc préparé à partir du carbonate est actif tandis que celui qui provient du nitrate est inactif. On a pu mettre en évidence les différences suivantes entre les deux oxydes :

- a) des orientations par rapport au réseau du carbonate ;
- b) une texture lacunaire et par conséquent une faible densité, l'oxyde formé occupant le même volume que le cristal de carbonate après sa calcination ;
- c) une déformation du réseau et une grande finesse des grains quand la température de dissociation est inférieure à 450°C ;
- d) une couche superficielle d'hydrozincite lorsque l'oxyde, après la dissociation de la smithsonite, est placé dans une atmosphère humide.

Au contraire, les cristallites d'oxyde de zinc inactif, préparés à partir du nitrate :

a) ne présentent aucune orientation par rapport au réseau du nitrate, celui-ci entrant en fusion avant de se dissocier ;

b) ne présentent pas de texture lacunaire ; la masse d'oxyde est au contraire compacte et possède une grande densité ;

c) sont accompagnés d'une faible proportion de nitrate basique quand le nitrate est dissocié à basse température ;

d) présentent une coloration jaunâtre due à l'absorption d'une couche superficielle de N_2O_4 ; cette coloration persiste même si l'on prolonge la calcination à des températures élevées ; elle diminue considérablement d'intensité si l'on dissocie le nitrate dans un léger courant d'air.

Aucune différence entre les paramètres cristallins des deux oxydes n'a pas pu être mise en évidence.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. K. FROLICH, M. R. FENSKE et D. QUIGGLE. — *Mass. Inst. Tech. J. Am. Chem. Soc.*, t. 51, p. 61-5, 1929.
2. O. KOSTELITZ, G. F. HUTTIG et H. KITTEL. — *Z. Elektrochem.*, t. 39, p. 362 — 8, 1933.
3. P. YA IVANNIKOV, A. V. FROST et M. I. SHAPIRO. — *Compt. Rend. Acad. Sci. U. R. S. S.*, p. 124-6, 1933.
4. J. ECKELL. — *Z. Elektrochem.*, t. 39, p. 423-32, 433-9, 1933.
5. THIELE. — *Ind. Eng. Chem.*, t. 31, p. 916-20, 1939.
6. G. F. HUTTIG, O. KOSTELITZ et I. FEHER. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, t. 198, p. 206-18, 1931.
7. V. A. PLOTNIKOV et D. A. POSPEKHOV. — *Mem. Inst. Chem. All. Ukrain. Acad. Sci.*, t. 1, p. 153-67, 1934.

8. FAIVRE. — Thèse. Paris, 1943.
 9. A. V. FROST et M. I. SHAPIRO. — *Compt. Rend. Acad. Sci. U. R. S. S.* t. 124-6, 1933.
 10. J. A. HEDVALL., — *Oster. Chem. Z. tg.*, t. 44, p. 4-12, 1944.
 11. E. AUDIBERT et A. RAINEAU. — *Ann. Comb. Liq.*, t. 8, p. 1147-9, 1933.
 12. R. FRICKE et P. ACKERMANN. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, t. 214, p. 177-88, 1933.
 13. A. SCHLEEDE, M. RICHTER et W. SCHMIDT. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, t. 223, p. 49-83, 1935,
 14. A. GUINIER. — Thèse. Paris (1939). *Radiocristallographie*, p. 136, 1945.
 15. J. LAVAL. — *Bull. Soc. Franc Minér.*, t. 56, p. 371-88, 1943.
 16. BRADLEY et JAY. — *Proc. Phys. Soc. XLIV*, p. 563, 1932; *XLV*, p. 507, 1933.
 17. LIPSON et WILSON. — *J. Sci. Instrum.*, t. 18 p. 144, 1941.
 18. S. SLU et Y. L. CHANG. — *Proc. Phys. Soc. London*, t. 53, p. 517-28, 1941.
 19. RILEY. — *Bull. Soc. Franc. Miner.*, t. 58. p. 13, 1945.
TAYLOR (A), SINCLAIR (H) *Proc. of Phys. Soc.*, t. 57, 1945, 126-35.
 20. BENARD. — Thèse. Paris, 1939.
 21. CENTNERZSWER. — *J. Chim. Phys.*, t. 27, p. 17, 1930.
 22. DITTLER. — *Kolloïd. Z.*, t. 5, p. 93, 1909.
 23. BONSDORFF. — *Pogg. Ann.*, t. 42, p. 325, 1837.
 24. ROSE. — *Pogg. Ann.*, t. 84, p. 212, 1852; t. 85, p. 107, 1852. —
Ann. Chim. Phys. (3), t. 42, p. 106, 1854.
 25. BOUSSINGAULT. — *Ann. Chim. Phys.* (2) t. 29, p. 284, 1825.
 26. GUICHARD. — *Bull. Soc. Chim.* (5), t. 2, p. 539-45, 1935.
 27. A. J. ROSE. — *C. R.*, t. 208, p. 905, 1939.
 28. G. F. HULTIG, A. MELLER et F. LEHMAN. — *Z. Phys. Chem.*, Abt. B, t. 19, p. 1, 1932.
 29. RUSTU MEHMET et G. VALENSI. — *Bull. Soc. Chim.*, 5^e série, t. 2. p. 1295, 1935.
 30. A. J. ROSE. — *C. R. Ac. Sci.*, t. 208, p. 1914, 1939.
 31. FEITKNEIGHT. — *Helvetica Chimica Acta*, t. 13, p. 22-43, 1930.
 32. DEHLINGER et KOCHENDORFER. — *Zeit. Krist.*, t. 101, p. 134, 1939.
-

Explication des planches.

PLANCHE I.

- a) Vue générale de l'appareillage.
- b) Montage expérimental à l'intérieur de la cuve.

PLANCHE II.

- a) Spectre du cuivre (Anticathode de cuivre — Pose 30 min.) avec $K\alpha_1$ seulement.
- b) Spectre du cuivre avec $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$.

PLANCHE III.

- a) Spectre de l'oxyde de zinc provenant de la dissociation de la smithsonite à 380° .
- b) Spectre de l'oxyde de zinc provenant de la dissociation de la smithsonite à 380° .
- c) Spectre de la zincite.

N. B. — La qualité des spectres n'a malheureusement pas pu être conservée après la reproduction.

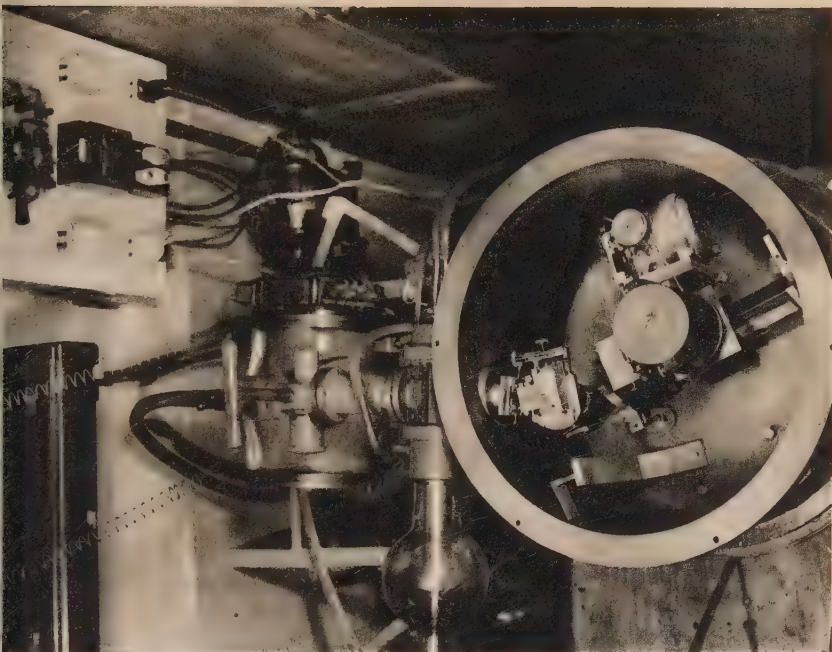


Fig. 2

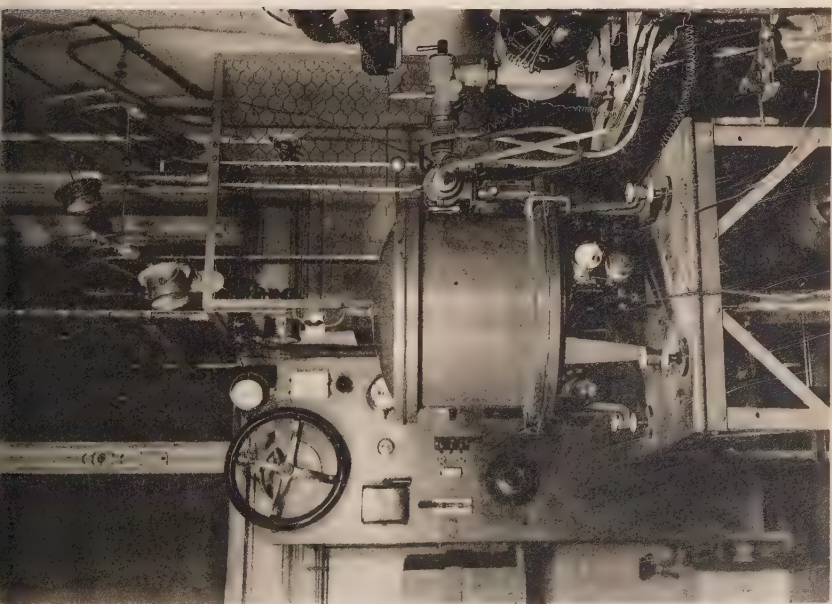


Fig. 1





Fig. 1

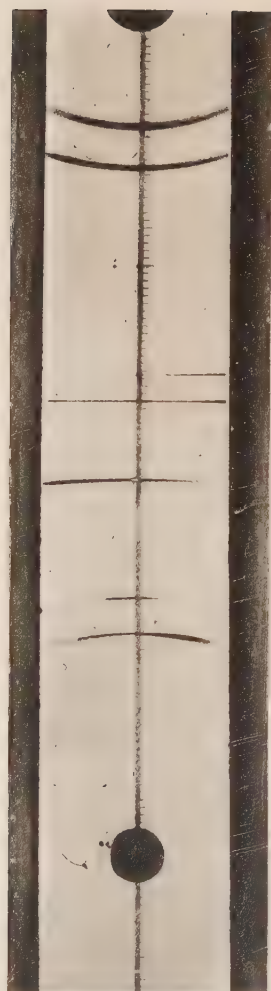


Fig. 2



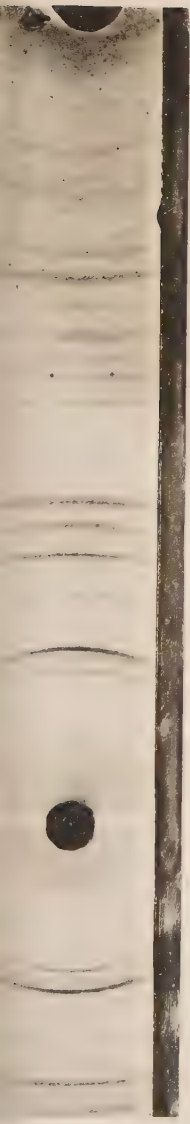


Fig. 1



Fig. 2

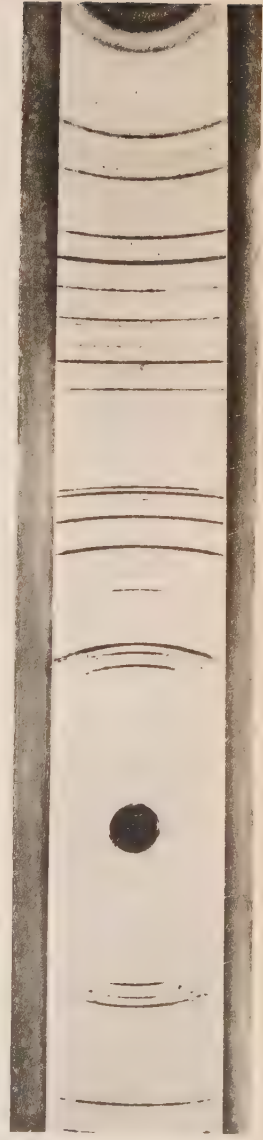


TABLE DES MATIÈRES

Première partie.

DIAGRAMMES

EN RAYONNEMENT RIGOREUSEMENT MONOCHROMATIQUE

CHAP. I. — INTRODUCTION.....	48
CHAP. II.	
1) Méthode utilisée.....	20
2) Description de l'appareillage.....	21
CHAP. III. — ÉTUDE GÉOMÉTRIQUE.	
1) Construction des rayons diffractés.....	29
2) Largeur des raies.....	32
3) Répartition de l'énergie sur une raie.....	38
CHAP. IV. — CALCUL DES DISTANCES RÉTICULAIRES.	
1) Précautions à prendre.....	44
2) Corrections à apporter.....	46
CHAP. V. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.	
1) Comment faire les mesures sur un spectre....	52
2) Étalonnage de la chambre de diffraction.....	54
3) Calcul d'erreurs.....	59
4) Mesures précises de paramètres cristallins....	62

Deuxième partie.

PRÉPARATIONS DES OXYDES DE ZINC ÉTUDIÉS

CHAP. I. — DISSOCIATION DU CARBONATE DE ZINC.	
1) A la balance de Guichard.....	75
2) Dans le vide.....	78
3) A pression constante de CO_2	79
4) Mécanisme de la dissociation.....	82
5) Réversibilité de la dissociation.....	84
CHAP. II. — DISSOCIATION DU NITRATE DE ZINC.....	85

Troisième partie.

ÉTUDE AUX RAYONS X DE L'OXYDE DE ZINC
PRÉPARÉ A PARTIR DU CARBONATE
ET A PARTIR DE L'OXYDE DE ZINC

CHAP. I. — ÉTUDE DE L'OXYDE DE ZINC PRÉPARÉ PAR DISSOCIA- TION DU CARBONATE.	
1) Épitaxie de l'oxyde de zinc sur le réseau du carbonate.....	87
2) Essai d'interprétation des orientations des cris- tallites d'oxyde de zinc.....	90
CHAP. II. — RAIES SUPPLÉMENTAIRES OBTENUES SUR LES DIA- GRAMMES D'OXYDE DE ZINC.	
1) Préparé à partir de carbonate.....	92
2) Préparé à partir du nitrate.....	93
CHAP. III. — MESURES PRÉCISES DES PARAMÈTRES DES DEUX OXYDES.....	94
CHAP. IV. — MESURE DE LA GROSSEUR ET DE LA DÉFORMATION DES GRAINS D'OXYDE DE ZINC PROVENANT DE LA DISSO- CIATION DU CARBONATE.....	97
Conclusion.....	104
BIBLIOGRAPHIE.....	106

Le secrétaire-gérant : Ph. OLMER.



BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1948. — BULLETIN D'AVRIL-JUIN.

Séance du 15 avril 1948.

PRÉSIDENTE DE M. J. ORCEL, PRÉSIDENT.

Membres nouveaux.

MM. M. HILLY, G. MILLOT, J. CASTÉLAN, J. MESTRAUD, P. BAILLY, A. BOYER, M. CHAPUT, A. SARCIA, S. JANIAK, R. SENTENAC, J. MOUTON, J. GUIGUES, A. PUGHON, M. DURAND, L.-J. LAPLAINE, J. COSSON, J.-J. HAUSKNECHT, R. BODO et C. COLSON, présentés à la dernière séance, sont proclamés membres de la Société.

En ouvrant la séance, M. le Président fait part aux membres de la Société du grand deuil qui les frappe en la personne de M. A. LACROIX, secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences, professeur honoraire de Minéralogie au Muséum National d'Histoire Naturelle, membre honoraire de la Société depuis 1881.

M. Orcel retrace rapidement la carrière et les travaux de M. A. Lacroix, se réservant de faire paraître au Bulletin un article détaillé sur celui qui incarna si longtemps la Minéralogie française.

Il annonce également la mort de M. A. DUFFOUR, professeur de Minéralogie à la Faculté des Sciences de Toulouse, et membre de notre Société depuis 1911.

Enfin les membres présents s'associent à M. Orcel pour féliciter M. A. PORTEVIN, ancien président, de sa récente promotion dans la Légion d'honneur.

Communications.

M. R. FAIVRE fait une communication sur l'étude qualitative et quantitative des pseudo-symétries à l'aide des clichés de Debye-Scherrer, et son application à l'étude de certaines solutions solides.

M^{lle} S. CAILLÈRE indique à la Société les résultats qu'elle et M. F. KRAUT ont obtenus en appliquant l'analyse thermique différentielle à l'étude des minerais de fer oolithiques.

Après avoir rappelé rapidement les constituants essentiels de ces formations : hydroxydes de fer, calcite, sidérose et chlorite, M^{lle} Caillère fait remarquer que ces divers minéraux peuvent être mis en évidence par l'analyse thermique.

Elle présente ensuite une série de courbes qui montrent d'une manière très suggestive les caractères minéralogiques dominants de quelques gisements. Ceux-ci se répartissent en trois groupes.

1^o *Gîtes riches en hydroxydes*. La Sauvage (Luxembourg), Mont-Saint-Martin (bassin de Longwy), Chavigny-Vandœuvre, Hazotte (bassin de Nancy), Ottange (bassin de Landres).

2^o *Gîtes carbonatés*. Moultiers, Pienne (bassin de Landres).

3^o *Gîtes chloriteux*. Hayange, Moulaine (bassin de Longwy), Soumont (Calvados).

En conclusion, l'analyse thermique complète d'une façon très précieuse les autres procédés d'investigation des minerais de fer sédimentaires ; de plus elle fait ressortir rapi-

dement et à elle seule les constituants essentiels d'un gisement.

M. G. DEICHA présente un mémoire sur les écarts angulaires de rangées correspondantes dans l'orientation mutuelle des cristaux. Prenant comme exemple un cas classique d'épitaixie naturelle (rutile-oligiste h^1/p) et un nouveau cas d'épitaixie expérimentale (KCl-mica, $p-p$), il montre que l'écart entre les mailles planes rectangulaires multiples qui se correspondent est du même ordre de grandeur dans les deux cas

Présentation d'appareils.

M. l'abbé P. BORDET présente un microscope polarisant binoculaire, et les avantages que l'on peut en tirer, notamment pour l'examen simultané d'un même minéral d'une plaque mince en lumière parallèle et convergente.

M. le Président félicite M. P. Bordet de son ingénieux montage.

Séance du 13 mai 1948.

PRÉSIDENCE DE M. CH. MAUGUIN, ANCIEN PRÉSIDENT.

En ouvrant la séance, M. le président fait part aux membres présents de la mort de M. GAUBERT, membre de la Société depuis 1893 et président en 1909 et en 1934.

Communication.

M. C. DUVAL présente les résultats d'un certain nombre de dosages automatiques effectués avec la thermobalance de Chévenard. Il expose comment on peut doser un alliage

d'argent et de cuivre avec une précision de $3/1.000^e$, sans effectuer ni pesée, ni séparation, mais uniquement en mesurant deux longueurs sur un papier photographique sur lequel s'inscrit automatiquement la courbe de pyrolyse.

L'amianté, utilisé dans les creusets de Gooch, ne doit pas servir au-dessus de 283^o sous peine d'observer des pertes de poids. L'auteur indique enfin comment on peut doser, sans séparation, le calcium en présence de magnésium et la calcite contenue dans un gypse.

A la suite de cette communication prennent la parole MM. Bénard, Dérivé et Mauguin.

Présentation d'échantillons.

M. DÉRIVÉ présente quelques minéraux fibreux du Maroc : des amiantes et des palygorskites dont on trouve des quantités assez importantes aux environs de la mine de cobalt de Bou Azzer.

M. A. PORTEVIN présente quelques spécimens de dévitrification de verres de Baccara, provenant de la guerre de 1914-1918, et trouvés dans des creusets abandonnés lors de l'avance des Allemands.

Certains de ces échantillons montrent de très beaux sphéro-cristaux.

Présentation d'ouvrage.

Le Secrétaire présente aux membres de la Société un ouvrage de M. Astre, directeur du Muséum de Toulouse, et intitulé *Les Albatres*.

Séance du 10 juin 1948.

PRÉSIDENCE DE M. J. ORCEL, PRÉSIDENT.

Présentations.

M. SANDREA (A. P.), présenté par M^{me} Jérémine et M. Kraut, Laboratoire de Minéralogie du Muséum, 61, rue Buffon, Paris, 5^e.

M. COMTE (P.), présenté par MM. Barrabé et Wyart, Laboratoire de Géologie Appliquée, 191, rue Saint-Jacques, Paris, 5^e.

En ouvrant la séance, le Président fait part aux membres de la Société du nouveau deuil qui les frappe en la personne de M. J. DE LAPPARENT.

M. Ch. Jacob, présent, retrace la carrière scientifique et les travaux de ce pétrographe et minéralogiste.

M. DENAEYER, de passage à Paris, apporte à son tour l'hommage des minéralogistes, des pétrographes et des géologues belges à la mémoire des grands disparus de cette année 1948, A. Lacroix, qui accueillit dans son Laboratoire du Muséum tant de chercheurs belges auxquels il ne cessa de prodiguer les conseils et les encouragements, P. Gaubert, son collaborateur, et enfin J. de Lapparent dont la mort prématurée vient encore de porter un nouveau coup à la science française.

M. J. Orcel remercie M. Denaeyer.

Communications.

M. Ch. MAUGUIN passe en revue quelques travaux intéressants des géophysiciens russes, et relatifs à la fission spontanée de l'uranium dans l'écorce terrestre.

Après avoir rappelé l'essentiel de la structure des atomes d'uranium et de thorium, et de leurs propriétés radioactives, M. Ch. Mauguin parle des travaux de Flerow et Petogack qui, en 1940, montrèrent l'existence d'une fission spontanée de l'uranium dans les minéraux uranifères. La période de cette fission étant bien définie, de l'ordre de 10^{16} années pour que la moitié de la masse d'uranium présente subisse ainsi cette fission spontanée, montre qu'il s'agit là d'un phénomène analogue à la radioactivité naturelle.

De même les travaux de Klopine, Gerling et Barajowska ont mis en évidence que, dans la fission de l'uranium, une certaine partie des atomes (14 %) donnait finalement lieu à du xénon. En recherchant ce xénon dans les minéraux uranifères il est possible d'obtenir une nouvelle estimation de l'âge du minéral qui cadre bien avec les résultats donnés par la méthode au plomb.

Enfin, en estimant la masse totale de xénon contenue dans l'atmosphère et la quantité totale que pourraient en produire les minéraux uranifères, on trouve que celle-ci n'est pas négligeable et qu'ainsi une partie tout au moins du xénon présent dans l'atmosphère proviendrait de cette fission spontanée de l'uranium.

Cette communication est suivie d'une discussion à laquelle prennent part MM. Noetzlin, Goldstaub et Déribéré.

Présentation d'échantillons.

M. DÉRIBÉRÉ présente une collection de perles de cavernes et précise quelles sont les conditions qui doivent se présenter pour que cette formation se réalise.

Présentation d'appareils.

M. J. ORCEL présente aux membres de la Société le nouveau « gammaphone » destiné aux prospecteurs et permettant de détecter facilement les minéraux uranifères. L'appareil, très léger, est formé d'un compteur Geiger que l'on charge avant la mesure au moyen d'une petite magnéto à main. Un casque écouteur enregistre les tops. D'autres modifications sont prévues pour permettre l'introduction du compteur dans des fentes, ou dans des trous creusés à l'aide d'une canne dans le sol.

DIFFRACTION CRISTALLINE DES RAYONS X PAR LES ONDES ÉLASTIQUES

Application à la diffraction reproduite par une vibration stationnaire

PAR JEAN LAVAL.

II

EXPÉRIENCE DE LAUE

I

Introduction.

J'ai décrit les effets d'une vibration stationnaire et de ses harmoniques sur le pouvoir réflecteur d'un cristal, dans le mémoire intitulé « Diffraction cristalline des rayons X par les ondes élastiques ⁽¹⁾ ».

Le pouvoir réflecteur d'un cristal vibrant n'a pas encore été mesuré que je sache. Mais de nombreuses expériences de Laue ont porté sur des lames de quartz ou de sel de Seignettes, maintenues en vibration au moyen de l'effet piézoélectrique ⁽²⁾. Le résultat est constant : les vibrations font croître l'intensité des radiations réfléchies sélectivement.

Tous les expérimentateurs expliquent le fait de la même façon : en déformant le réseau cristallin les vibrations réduisent l'extinction des rayons incidents par réflexion.

1) *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, 1945, p. 211-279. Comme je ferai souvent appel à ce mémoire je le désignerai, pour abrégé, par D. C.

2) D. C., p. 211.

C'est le phénomène vu d'un seul côté. La déformation du réseau cristallin change en même temps les phases des radiations diffractées par les différents atomes. Par là elle diminue le rayonnement réfléchi beaucoup plus qu'elle ne l'augmente en réduisant, ou même en annulant, l'extinction des rayons incidents par réflexion. L'agitation thermique aussi déforme le réseau cristallin. Pourtant, quand elle s'amplifie, les rayons X sélectivement réfléchis s'affaiblissent constamment. Ils sont affaiblis, de même, par les vibrations imposées au cristal. Mais ces vibrations provoquent de nouvelles réflexions sélectives. Ce sont elles qui renforcent le rayonnement réfléchi.

Pour le montrer, je ferais encore appel au vecteur de diffusion et au réseau polaire. Soient λ la longueur d'onde des rayons X dans le cristal, \mathbf{u} et \mathbf{u}' deux vecteurs unitaires, le premier dirigé suivant les rayons incidents, le second suivant les rayons diffusés. Le vecteur de diffusion est :

$$\mathbf{X} = \frac{\mathbf{u}'}{\lambda} - \frac{\mathbf{u}}{\lambda}.$$

Il a même origine que le réseau polaire. C'est un réseau dont les périodes $\mathbf{L}_1, \mathbf{L}_2, \mathbf{L}_3$, sont réciproques des périodes $\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2, \mathbf{l}_3$, du réseau cristallin :

$$\mathbf{L}_i \mathbf{l}_j = \begin{cases} 1 & \text{si } j = i \\ 0 & \text{si } j \neq i. \end{cases}$$

Un de ses nœuds est transporté sur un autre, par une translation :

$$\begin{aligned} \mathbf{M} &= \mathbf{M}_1 \mathbf{L}_1 + \mathbf{M}_2 \mathbf{L}_2 + \mathbf{M}_3 \mathbf{L}_3 \\ &= n \mathbf{P}, \end{aligned}$$

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_1 \mathbf{L}_1 + \mathbf{P}_2 \mathbf{L}_2 + \mathbf{P}_3 \mathbf{L}_3;$$

$$\mathbf{M}_1, \mathbf{M}_2, \mathbf{M}_3 = \dots - 2; -1; 0; 1; 2; \dots;$$

n est un entier, $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \mathbf{P}_3$ sont des nombres premiers

entre eux. Les rangées P_1, P_2, P_3 du réseau polaire, celles qui portent des nœuds séparés par l'intervalle $[P]$, sont normales aux plans P_1, P_2, P_3 du cristal, distants de $l = 1/[P]$.

Si $X = nP$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) les plans P_1, P_2, P_3 réfléchissent sélectivement les rayons X .

Je définirai la position moyenne d'un atome par deux translations : $m + j$.

La première, m , part de l'origine, un nœud du réseau cristallin, atteint un autre nœud qui coïncide avec un sommet de la maille où se trouve l'atome. La seconde j va de ce sommet à la position moyenne de l'atome.

II

L'intensité des faisceaux réfléchis dans l'expérience de Laue. (Par réflexion.)

Laue ⁽¹⁾, puis Darwin ⁽²⁾, ont évalué l'intensité des faisceaux réfléchis par un cristal, frappé par des rayons X qui forment un spectre continu.

Supposons les rayons incidents parallèles, faisant un angle θ avec les plans P_1, P_2, P_3 . Ces plans réfléchissent sélectivement toute radiation dont la longueur d'onde λ_n satisfait à la condition de Bragg :

$$\left. \begin{array}{l} 2l \sin \theta = n \lambda_n \\ n = 1 ; 2 ; \dots r. \end{array} \right\} \quad (1)$$

On sait que tout spectre continu, de rayons X , est limité vers les hautes fréquences par une longueur d'onde (minimum) λ_0 (fig. 1) ; r est l'entier immédiatement supérieur à :

$$2l \sin \theta / \lambda_0.$$

(1) *Ann. d. Phys.* (4), t. 41, 1913, p. 989-1002.

(2) *Phil. Mag.* 27, 1914, p. 323 et 683.

Soit μ_n le coefficient d'absorption linéaire, par le cristal, de la radiation qui a la longueur d'onde λ_n . La réflexion de cette radiation varie avec ⁽¹⁾ :

$$\gamma_n = \mu_n / 2 l \sin \theta$$

et $\operatorname{tg} \psi_n = \varepsilon \mathcal{N} l \lambda_n F_n / \sin \theta.$

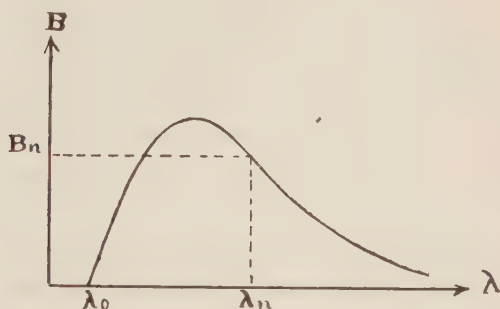


FIG. 1.

Dans la dernière formule :

$$\varepsilon = \begin{cases} \frac{e^2}{mc^2} \\ \text{ou} \\ \frac{e^2}{mc^2} \left| \cos 2 \theta \right| \end{cases}$$

suivant que le champ électrique de la radiation est normal ou parallèle au plan d'incidence ; \mathcal{N} est le nombre des motifs cristallins par unité de volume. F_n le facteur de structure du cristal :

$$F_n = \sum_j f_j(n \mathbf{P}) H_j(n \mathbf{P}) e^{i 2 \pi n \mathbf{P} j}. \quad (2)$$

Quand on prend pour unité de longueur, l'amplitude de la vibration électromagnétique diffractée par un électron

(1) D. C., p. 224-225.

libre, f_j mesure l'amplitude de la vibration diffractée par un atome en position j . Le facteur de Debye-Waller H_j , propre au même atome, tient compte de l'agitation thermique; toujours inférieur à 1, il diminue quand la température s'élève.

Nous supposons aussi ces conditions remplies : le cristal, épais, arrête complètement les radiations incidentes les plus pénétrantes; les rayons incidents ne sont pas polarisés, ils frappent le cristal sur une face P_1, P_2, P_3 ; les plans P_1, P_2, P_3 , seuls, réfléchissent sélectivement les radiations de longueurs d'onde : $\lambda_1, \lambda_2 \dots \lambda_r$.

1° Si le cristal est parfait, et si tous les rapports :

$$\gamma_n / \sin \psi_n, \quad n = 1; 2; \dots r$$

sont négligeables par rapport à l'unité, les radiations incidentes qui couvrent les bandes :

$$\lambda_n - \delta \lambda_n - (\lambda_n + \delta \lambda_n), \quad n = 1; 2; \dots r$$

de largeur infime

$$2 \delta \lambda_n = 2 \lambda_n \operatorname{tg} \psi_n / n \pi, \quad (3)$$

sont intégralement réfléchies. Celles qui forment la $n^{\text{ième}}$ bande ont l'intensité :

$$i'_{p^n} = \frac{4}{\pi} \frac{B_n S l^3 \mathcal{H} F_n e^2}{n^3 m c^2} (1 + |\cos 2 \theta|) \sin \theta; \quad (4)$$

S est la section droite du faisceau incident; $B_n S d \lambda$ l'intensité des radiations comprises dans la bande infinitésimale :

$$\lambda_n - \lambda_n + d \lambda. \quad (\text{fig. 1})$$

Les radiations incidentes, de longueurs d'onde :

$$\lambda_n - \delta \lambda_n - \varepsilon, \lambda_n + \delta \lambda_n + \varepsilon, \quad n = 1; 2; \dots r,$$

sont aussi réfléchies. Mais leur réflexion tombe sensiblement à zéro lorsque ε atteint seulement quelques mil-

lièmes de λ_n . Elle porte sur un rayonnement incident d'intensité $i'_{pn}/3$. En conséquence, les radiations réfléchies par les plans P_1, P_2, P_3 , ont, en tout, une intensité :

$$I_p = \sum_{n=1}^r \frac{4}{3} i'_{pn} \quad (5)$$

ou, plus simplement :

$$I_p = \sum_{n=1}^r i_{pn} \quad (5 \text{ bis})$$

si l'on pose :

$$i_{pn} = \frac{4}{3} i'_{pn}. \quad (6)$$

Toutes ces radiations sont rejetées dans la même direction qui fait avec les rayons X transmis un angle égal à 2θ . Elles forment un seul faisceau.

2° Considérons maintenant le cas où toutes les radiations incidentes, de longueur d'onde (1) convenable à la réflexion sélective sur les plans P_1, P_2, P_3 , ne sont pas sensiblement affaiblies par cette réflexion, soit que le cristal ait un réseau irrégulier comme une mosaïque de microcristaux dont les orientations diffèrent légèrement, soit que tous les rapports :

$$\gamma_n / \sin \psi_n, \quad n = 1; 2; \dots; r,$$

prennent des valeurs grandes par rapport à l'unité.

Le faisceau incident étant homogène (c'est-à-dire la densité B_n restant la même en tous ses points), un grain cristallin, de volume Δv , réfléchit un rayonnement de longueur d'onde moyenne λ_n , qui a l'intensité :

$$\left. \begin{aligned} \Delta i_{mn} &= B_n Q_n \Delta v; \\ Q_n &= \frac{4 \mathcal{H}^2 l^4 F_n^2}{n^4} \frac{e^4}{m^2 c^4} (1 + \cos^2 2\theta) \sin^2 \theta. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Le même rayonnement réfléchi par le cristal entier prend une intensité

$$i_{mn} = \frac{B_n S Q_n}{2 \nu_n} \quad (8)$$

et, toutes les radiations réfléchies sélectivement par les plans P_1, P_2, P_3 forment un faisceau dont l'intensité s'élève à :

$$I_m = \sum_{n=1}^r i_{mn}. \quad (9)$$

III

Intensité des faisceaux réfléchis par un cristal vibrant.

(Expérience de Laue par réflexion.)

Appliquons au cristal, sur deux faces parallèles, des impulsions égales et opposées, ayant la même direction et la même fréquence que deux vibrations propres (deux composantes de l'agitation thermique) :

$$\begin{aligned} & A_1 \cos 2 \pi [\zeta t - \mathbf{S}(\mathbf{m} + \mathbf{j}) + \eta_1] / \\ & A'_1 \cos 2 \pi [\zeta t + \mathbf{S}(\mathbf{m} + \mathbf{j}) + \eta'_1] \end{aligned} \quad (10)$$

Ces vibrations et leurs harmoniques :

$$\begin{aligned} & A_k \cos 2 \pi k [\zeta t - \mathbf{S}(\mathbf{m} + \mathbf{j}) + \eta_k] \} \\ & A'_k \cos 2 \pi k [\zeta t + \mathbf{S}(\mathbf{m} + \mathbf{j}) + \eta'_k] \} \quad (10 \text{ bis}) \\ & k = 2 ; 3 ; 4 ; \dots \end{aligned}$$

sont amplifiées, et les amplitudes $|A_1|$ et $|A'_1|, \dots$ de même $|A_k|$ et $|A'_k|, \dots$, deviennent égales.

Outre les réflexions sélectives nP sur les plans réticulaires, le cristal produit des réflexions nouvelles, provoquées

par les vibrations amplifiées (10). Je les appellerai les réflexions $nP - qS$, car elles ont lieu lorsque :

$$\left. \begin{array}{l} X = nP - qS \\ n = 1; 2; 3; \dots r \\ q = \dots - 2; -1; 0; 1; 2; \dots \end{array} \right\} \quad (11)$$

Les radiations rejetées par une réflexion $nP - qS$ ne gardent pas la fréquence ν de la radiation incidente, elles prennent les fréquences :

$$\begin{aligned} \nu + p \zeta, \\ p = \dots - 2; -1; 0; 1; 2; \end{aligned}$$

Toutefois la fréquence des vibrations amplifiées (10) est extrêmement petite auprès de la fréquence, ν , des rayons X soumis à la réflexion. Tant que la radiation réfléchie reste notable le changement relatif de la fréquence $|p| \zeta / \nu$ est infime. Une réflexion $nP - qS$ porte sur des radiations incidentes comprises dans une bande spectrale extrêmement étroite, de longueur d'onde moyenne (1)

$$\lambda_{nq} = 2 \sin \theta / |nP - qS|$$

Les harmoniques (10 bis) sont inégalement renforcées ; leur amplitude diminue rapidement quand leur rang k s'élève. Pour évaluer l'intensité des rayons X réfléchis

(1) La radiation réfléchie de fréquence $\nu + p \zeta$, qui se propage dans le cristal à la vitesse v , avec la longueur d'onde $\lambda' = v / (\nu + p \zeta)$ provient de la radiation incidente qui a la longueur d'onde

$$\lambda = \lambda_{nq} \frac{1 + p \varepsilon / 2 R \sin \theta}{1 - p^2 \varepsilon^2 / R^2}$$

$$R = |nP - qS|, \varepsilon = \frac{\zeta}{\nu}$$

Si les rayons X réfléchis ont une longueur d'onde voisine de 1 \AA , et si $|S|$ est voisin de 10, c'est-à-dire, si la vibration fondamentale a une longueur voisine du mm., $\varepsilon / 2 R$ est de l'ordre de 10^{-12} .

sélectivement il suffit de les prendre en compte jusqu'à un rang g tel que $|\mathbf{A}_g|$ soit inférieur au millième de l/r . Si la $g^{\text{ième}}$ harmonique répond à cette condition elle diffracte les rayons X faiblement comme une vibration de l'agitation thermique. Et les réflexions $n\mathbf{P} - q\mathbf{S}$, deviennent négligeables lorsque $|q|$ dépasse un entier \mathcal{D} ⁽¹⁾, supérieur à :

$$\mathcal{E} = 4 \pi n \mathbf{P} (\mathbf{A}_1 + 2 \mathbf{A}_2 + \dots + g \mathbf{A}_g) \quad (12)$$

mais tel que la différence relative $(\mathcal{D} - \mathcal{E})/\mathcal{E}$ soit d'autant plus petite que \mathcal{E} est alors plus grand ⁽²⁾.

Les radiations rejetées par les réflexions primitives $n\mathbf{P}$ ($n = 1, 2 \dots r$) et nouvelles $n\mathbf{P} - q\mathbf{S}$ ($q = -\mathcal{D}; -\mathcal{D} + 1 \dots \mathcal{D}-1, \mathcal{D}$) se propagent suivant des directions voisines. Elles forment encore un seul faisceau, mais qui est en général divergent. Les rayons incidents étant parallèles, les rayons rejetés par la réflexion $n\mathbf{P} + \mathcal{D}\mathbf{S}$ font avec les rayons rejetés par la réflexion $n\mathbf{P} - \mathcal{D}\mathbf{S}$ un angle

$$\alpha = 4 \mathcal{D} (\sin^2 \theta + \cos^2 \theta \cos^2 \omega)$$

ω est l'angle, inférieur à $\pi/2$, fait par le plan des vecteurs \mathbf{P} et \mathbf{S} avec le plan d'incidence sur la face \mathbf{P} ; \mathcal{D} est l'angle formé par les vecteurs $n\mathbf{P} + \mathcal{D}\mathbf{S}$ et $n\mathbf{P} - \mathcal{D}\mathbf{S}$, il ne dépend pas sensiblement de n (l'ordre de la réflexion) car l'entier \mathcal{D} (formule 12) est sensiblement proportionnel à n . En conséquence α mesure pratiquement le plus grand angle fait par deux rayons réfléchis dans le faisceau des radiations rejetées par toutes les réflexions $n\mathbf{P}$ et $n\mathbf{P} - q\mathbf{S}$.

(1) D. C., p. 238 : 268.

(2) La distance $1/n|\mathbf{P} - q\mathbf{S}|$ peut différer notablement de $1/n|\mathbf{P}|$, de sorte qu'une radiation, dont la longueur d'onde avoisine la longueur d'onde minimum λ_0 des rayons X incidents, peut être sujette à une réflexion $n\mathbf{P} - q\mathbf{S}$ alors qu'elle ne l'est pas à une réflexion $n\mathbf{P}$ ou inversement. Aussi le nombre r de la formule (1) peut être inférieur ou supérieur de 1 au nombre r de la formule (11).

L'intensité de ce faisceau peut être calculée comme l'énergie du rayonnement réfléchi par le cristal tournant, soumis aux mêmes vibrations (10) et frappé par des rayons X monochromatiques ⁽¹⁾ à cette différence près que ce n'est plus l'angle de rencontre θ qui varie, mais la longueur d'onde des rayons X incidents. Le calcul présente les mêmes difficultés.

Sous l'action des impulsions les vibrations fondamentales (10) et leurs premières harmoniques (10 bis) se couplent en vibrations stationnaires ;

$$\begin{aligned} & 2 A_1 \cos 2 \pi [\zeta t + \beta_1] \cos 2 \pi [S(m + j) + \gamma_1] \\ & 2 A_2 \cos 4 \pi [\zeta t + \beta_2] \cos 4 \pi [S(m + j) + \gamma_2] \\ & \dots\dots\dots \end{aligned}$$

$\beta_1, \beta_2 \dots\dots\dots$ restent constants,

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \dots\dots$$

Devenues cohérentes les vibrations (10) diffusent des radiations qui n'ont plus chacune une fréquence propre.

Pour simplifier, supposons le cristal soumis, seulement à une vibration stationnaire :

$$2 A \cos 2 \pi (\zeta t + \eta) \cos 2 \pi S(m + j).$$

Il rejette des radiations qui, rapportées au motif cristallin en position m , ont l'élongation :

$$\times e^{i 2 \pi \left\{ (\nu + n \zeta) t + n \eta + [X + (n - 2 p) S] m \right\}} \left\{ \begin{aligned} & i^n \sigma F'(X, X + (n - 2 p) S) J_p(z) J_{n-p}(z) \\ & \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

σ est l'amplitude de l'onde qui serait diffusée par un électron libre ;

$$\begin{aligned} & F(X, X + (n - 2 p) S) \\ & = \sum_j f_j(X) H_j(X) e^{i 2 \pi [X + (n - 2 p) S] j} ; \\ & z = 2 \pi A X. \end{aligned}$$

(1) D. C., p. 241-259 et 262-270.

J_p et J_{n-p} sont les fonctions de Bessel d'ordre p et $n - p$.

$$n, p = \dots 2; -1; 0; 1; 2; \dots \quad (1)$$

Toutes ces radiations diffusées (13) proviennent de la même radiation incidente, qui a la fréquence ν . En prenant n constant et $p = \dots -2; -1; 0; 1; 2$, nous trouvons des radiations qui ont la même fréquence $\nu + n \zeta$, donc la même longueur d'onde λ' , qui sont rejetées dans la même direction \mathbf{u}' , se rapportent au même vecteur de diffusion :

$$\mathbf{X} = \frac{\mathbf{u}}{\lambda} - \frac{\mathbf{u}'}{\lambda'} \quad (2)$$

et sont donc cohérentes⁽²⁾.

Pour calculer exactement l'intensité des faisceaux réfléchis par le cristal il faudrait connaître exactement les relations de phase entre les vibrations amplifiées (10). Atteindre rigoureusement ces relations paraît une impossibilité. Mais on fait une erreur légère en les négligeant⁽³⁾, c'est-à-dire en admettant que toutes les radiations réfléchies sont incohérentes. Désormais nous ferons toujours cette approximation.

Dans un élément du cristal, les réflexions $n \mathbf{P} - q \mathbf{S}$, qui se rapportent au même entier n ($q = -\mathcal{D}; -\mathcal{D} + 1; \dots; \mathcal{D} - 1; \mathcal{D}$), rejettent des radiations dont l'intensité totale est encore donnée sensiblement⁽⁴⁾ par la formule (7) à condition de prendre en compte le véritable facteur de Debye-Waller, H_j^* ⁽⁴⁾.

(1) La formule où n et p sont nuls, exprime l'élongation de la radiation réfléchie sur les strates \mathbf{P} .

(2) D. C., p. 237 et 238. Soit k le plus petit entier supérieur à z et tel que $J_k(z)$ puisse être tenu pour nul, par rapport à $(2/\pi z)^{1/2}$. Les radiations notables de fréquence $\nu + n \zeta$ sont au nombre 2 ($k - |n|$).

(3) D. C., p. 248-260 et 264.

(4) D. C., p. 266. Nous supposons les radiations diffusées incohérentes.

Les impulsions qui amplifient fortement les vibrations (10) amplifient aussi mais faiblement toutes les vibrations propres du cristal. Elles font tomber le facteur de Debye-Waller à la valeur qu'il aurait à une température T supérieure à la température initiale, avant les impulsions. A cela près, les vibrations (10) changeraient à peine l'intensité des faisceaux sélectivement réfléchis par un cristal en mosaïque ou qui ne donnerait lieu qu'à des réflexions sélectives très faibles, tous les rapports $\gamma_n/\sin \psi_n$ ($n = 1 ; 2 ; \dots r$) étant grands par rapport à l'unité.

Supposons maintenant le cristal parfait, et tous les rapports $\gamma_n/\sin \psi_n$ minimes par rapport à l'unité. Si le cristal est abandonné à lui-même les réflexions nP sont totales pour les radiations incidentes couvrant des bandes fort étroites (3) dont la longueur d'onde moyenne ⁽¹⁾ satisfait à la condition de Bragg (1 et 3). Mais, si le cristal est soumis aux impulsions, les vibrations (10) rendent les réflexions nP partielles, minimes, et provoquent une multitude de réflexions nouvelles $nP - qS$ (11), toutes ou presque toutes infimes ⁽²⁾, qui portent sur des radiations incidentes comprises dans des bandes

$$\lambda_n - \Delta \lambda_n \text{ ————— } \lambda_n + \Delta \lambda_n$$

$n = 1 ; 2 ; 3 \dots r$, de largeur notable

$$2 \Delta \lambda_n \simeq \frac{2 \mathcal{D} S}{n P} \lambda_n \frac{\cos \alpha}{\sin \theta} + \varepsilon \quad (14)$$

α mesure l'angle, inférieur à $\pi/2$, fait par le vecteur S avec les rayons réfléchis provenant des réflexions nP ;

$$\varepsilon = (\mathcal{D} S / n P)^2 \lambda_n.$$

(1) Il s'agit de la longueur d'onde dans le cristal.

(2) D. C., p. 231-234.

Comparons la largeur $2 \Delta \lambda_n$ (24) avec celles des bandes couvertes par les radiations soumises à la réflexion totale (3). La différence $\pi/2 - \alpha$ supposée notable, ε négligé dans la formule (14), et \mathcal{D} confondu avec \mathcal{C} (12), nous trouvons :

$$\frac{\Delta \lambda_n}{\varepsilon \lambda_n} \approx \frac{\pi (\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_g) n^2 \cos \alpha \cos \beta}{\varepsilon \mathcal{C} l^2 F_n \sin \theta}. \quad (15)$$

Les amplitudes $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots$ (15) sont parallèles, β mesure l'angle qu'elles font avec le vecteur \mathbf{P} ;

$$\xi_1 = 2 \pi |\mathbf{A}_1| |\mathbf{S}|, \xi_2 = 2 \pi |\mathbf{A}_2| \cdot 2 |\mathbf{S}|, \dots$$

En général, si $|\mathcal{A}|$ est l'amplitude d'une vibration harmonique et \mathbf{S} son vecteur de propagation :

$$\xi = 2 \pi |\mathcal{A}| |\mathbf{S}|.$$

Suivant qu'elle est longitudinale ou transversale, la vibration produit une condensation ou une déformation qui atteint au maximum ξ .

La somme :

$$\xi_1 + \xi_2 + \dots + \xi_g$$

peut probablement atteindre le millième, tandis que $\varepsilon \mathcal{C} l^2 F_n$ ne paraît point dépasser le dix millième⁽¹⁾ dans les réflexions du premier ordre les plus intenses ($n = 1$). Donnons à l'angle de rencontre θ une valeur minime et au vecteur \mathbf{S} une direction telle que le produit $\cos \alpha \cos \beta$ excède $\sin \theta$. Même si la réflexion est du premier ordre le rapport (15) peut atteindre quelques dizaines. Et il croît comme $n^2/|F_n|$ ⁽²⁾ quand l'ordre de la réflexion s'élève. Il peut donc atteindre quelques centaines dans la réflexion du troisième ordre.

(1) $\varepsilon \mathcal{C} l^2 F_n$ s'élève à environ 10^{-4} dans la réflexion 1101 produite par le quartz.

(2) Dans l'ensemble $|F_n|$ diminue quand n croît.

Ainsi, lorsque les vibrations (10) deviennent très fortes, les réflexions $nP - qS$ portent sur des radiations incidentes comprises dans des bandes spectrales, qui s'étendent sur des largeurs notables; le cristal parfait réfléchit donc les rayons X comme un cristal en mosaïque, formé de grains orientés différemment; l'intensité du faisceau réfléchi, primitivement égale à I_p (5), tend vers la valeur I_m (9) qui se rapporte au facteur de Debye-Waller H_j réduit par l'amplification de toutes les vibrations propres.

L'intensité i_{mn} (8) excède, en général, l'intensité i_{pn} (6)

$$\frac{i_{mn}}{i_{pn}} = \left\{ \begin{array}{ll} \frac{3\pi}{32\mu_n} \lambda_n \mathcal{H} F_n \frac{e^2}{m c^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos^2 \theta} & \text{si } \theta \leq \frac{\pi}{4} \\ \frac{3\pi}{32\mu_n} \lambda_n \mathcal{H} F_n \frac{e^2}{m c^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta} & \text{si } \theta \geq \frac{\pi}{4} \end{array} \right\} \quad (16)$$

Le rapport i_{mn}/i_{pn} est précisément égal au rapport $\frac{R_2}{R_1}$,

entre le pouvoir réflecteur R_2 du cristal en mosaïque et celui de R_1 du cristal parfait, pour la même radiation de longueur d'onde λ_n (1). Donc, l'intensité I_m (9) est d'ordinaire plus forte que l'intensité I_p (5).

Nous avons envisagé des cas extrêmes. En général, le réseau du cristal n'est pas parfait mais ne présente pas de grandes déformations; et les rapports $\gamma_n/\sin \psi_n$, ($n = 1, 2, \dots, r$), ne sont pas tous très grands ou tous très petits par rapport à l'unité. L'intensité du faisceau réfléchi diffère donc de I_m et de I_p . Sous l'action des vibrations (10) elle se rapproche de I_m .

Plaçons-nous dans le cas le plus fréquent, celui où i_{mn} excède i_{pn} quel que soit n et où par conséquent I_m (9) excède I_p (5). Quand \mathcal{E} (12) croît à partir de sa valeur

(1) D. C., p. 271.

initiale (avant les impulsions), l'intensité du faisceau réfléchi varie comme le pouvoir réflecteur du cristal frappé par des rayons X monochromatiques. Elle commence par augmenter, passe par un maximum ⁽¹⁾, diminue. Elle s'élève d'abord, car l'extinction des rayons X par réflexion est d'abord diminuée. Mais, en même temps les vibrations propres du cristal s'amplifient. Il en résulte une diminution du facteur H_j (2), de Debye-Waller. Et, quand l'extinction des rayons X par réflexion devient stationnaire, les vibrations propres continuent encore à s'amplifier. Dès lors, le faisceau réfléchi s'affaiblit.

IV

Expérience de Laue par transmission.

Toutes ces conclusions concernent l'expérience de Laue par réflexion : les rayons X frappent le cristal sur une face et ils sont réfléchis par cette face, à leur pénétration près, comme la lumière par un miroir. On fait, d'ordinaire l'expérience de Laue avec une lame monocristalline, par transmission : les rayons incidents frappent normalement une face, les radiations sélectivement réfléchies, que l'on observe, sortent à travers l'autre. Nous examinerons maintenant les effets d'une vibration stationnaire sur les réflexions sélectives produites de cette façon, particulièrement sur la réflexion du $n^{\text{ième}}$ ordre, qui a lieu sur les plans $P_1 P_2 P_3$, nous dirons pour abrégé la réflexion $n P$. Nous représenterons par θ l'angle (inférieur à $\pi/2$) fait par les plans $P_1 P_2 P_3$ avec la normale à la lame. C'est aussi l'angle fait par les mêmes plans avec les rayons X incidents.

Supposons, en première étude, le réseau cristallin par-

(1) D. C., p. 271-272.

fait, *rigoureusement, sans la moindre déformation dans toute l'épaisseur de la lame*, et non plus dans une épaisseur minime, de l'ordre du micron comme dans l'expérience de Laue par réflexion. Supposons encore, le rapport $\gamma_n/\sin \psi_n$ minime auprès de l'unité et le cristal soumis seulement à l'agitation thermique. Après avoir traversé la surface du cristal, les radiations incidentes, comprises dans la bande (3)

$$\lambda_n - \delta \lambda_n \text{ ————— } \lambda_n + \delta \lambda_n$$

sont totalement réfléchies par les plans $P_1 P_2 P_3$, sur un parcours minime, de quelques microns. Une fois réfléchies,

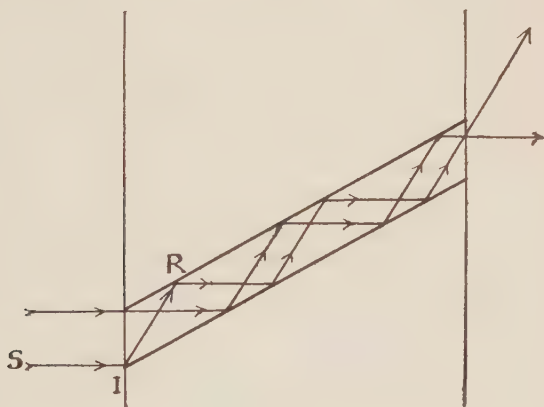


FIG. 2.

elles rencontrent de nouveau des plans $P_1 P_2 P_3$ sous l'incidence θ convenable à leur réflexion totale, sont une seconde fois entièrement réfléchies et reprennent la direction des rayons X incidents. Ainsi, de réflexion totale en réflexion totale, elles traversent la lame, supposée d'épaisseur d suivant un trajet de longueur $d/\cos^2 \theta$; leur direction moyenne de propagation est parallèles aux plans $P_1 P_2 P_3$ (figure 2).

Chaque réflexion a lieu dans une épaisseur minime. Aussi, au cours d'une seule réflexion l'absorption des radiations peut être tenue nulle : la réflexion est totale, pratiquement, mais non rigoureusement. Les réflexions se répétant, l'absorption intervient. Sur la face d'entrée l'intensité des radiations est i'_{pn} (4) elle tombe, sur la face de sortie à :

$$i'_{pn} e^{-\mu_n d / \cos^2 \theta}.$$

Puis, les radiations sortent de la lame dans la direction SI des rayons X incidents et dans la direction IR des rayons X réfléchis une fois, formant deux faisceaux distincts. Dans le cristal, deux ondes électromagnétiques passent en tout point irradié, l'une se propage dans le sens des rayons X réfléchis une fois, l'autre dans le sens des rayons X incidents ; et, sauf au voisinage de la face d'entrée, ces deux ondes ont la même amplitude ; sinon de l'énergie électromagnétique se propagerait à l'intérieur du cristal dans une direction normale aux plans P_1, P_2, P_3 ; comme nous supposons les réflexions totales, à l'absorption près, l'énergie électromagnétique ne peut se propager que parallèlement aux plans P_1, P_2, P_3 . En conséquence, le faisceau réfléchi par la lame, celui qui émerge dans le sens IR des rayons X réfléchis une fois, prend une intensité :

$$\mathfrak{I}'_{pn} = i'_{pn} \frac{\cos 2\theta}{1 + \cos 2\theta} e^{-\mu_n d / \cos^2 \theta}. \quad (17)$$

Les radiations incidentes, de longueur d'onde

$$\lambda_n - \delta \lambda_n - \varepsilon \quad \lambda_n + \delta \lambda_n + \varepsilon$$

sont aussi réfléchies, mais partiellement. En sortant de la lame, une partie d'entre elles forme aussi un faisceau qui se propage dans le sens I R des rayons X réfléchis une fois.

L'intensité de ce faisceau varie avec l'épaisseur d de la lame suivant une loi complexe. Nous ferons une approximation grossière : nous admettrons que cette intensité reste trois fois plus petite que l'intensité \mathfrak{I}'_{pn} (17) des radiations sujettes à la réflexion totale, comme dans l'expérience de Laue par réflexion.

En tout, la réflexion n P rejette un faisceau de rayons X qui a sensiblement l'intensité :

$$\mathfrak{I}_{pn} = \frac{4}{3} \mathfrak{I}'_{pn} = \frac{4}{3} i'_{pn} \frac{\cos 2\theta}{1 + \cos 2\theta} e^{-\mu_n d / \cos^2 \theta}. \quad (18)$$

Et si tous les rapports $\gamma_n / \sin \psi_n$, $n = 1, 2 \dots r$, sont minimales auprès de l'unité, les radiations réfléchies par les plans $P_1 P_2 P_3$ de la lame parfaite forment un faisceau dont l'intensité s'élève sensiblement à :

$$\mathfrak{I}_p = \sum_{n=1}^r \mathfrak{I}_{pn}.$$

Supposons maintenant la lame en mosaïque de grains très petits, qui présentent des orientations légèrement différentes, ou supposons-la encore parfaite mais telle que tous les rapports $\gamma_n / \sin \psi_n$, $n = 1, 2 \dots r$, soient grands par rapport à l'unité. Compte tenu de (7) la réflexion, n P rejette un faisceau d'intensité :

$$\mathfrak{I}_{mn} = \frac{B_n S Q_n \left(e^{-\mu_n d} - e^{-\mu_n d / \cos^2 \theta} \right)}{\mu_n (1 / \cos^2 \theta - 1)} \quad (19)$$

et, la réflexion globale sur les plans P donne, en tout, un faisceau d'intensité :

$$\mathfrak{I}_m = \sum_{n=1}^r \mathfrak{I}_{mn}.$$

En général, le réseau cristallin n'est pas parfait ; mais

ses défauts ne sont pas si grands que le cristal réfléchisse les rayons X comme une mosaïque de grains minuscules et différemment orientés. En général les rapports $\gamma_n / \sin \phi_n$, $n = 1, 2 \dots r$, ne sont ni tous très grands, ni tous très petits par rapport à l'unité. Et l'intensité du faisceau réfléchi par les plans $P_1 P_2 P_3$ n'est égale ni à \mathfrak{I}_p ni à \mathfrak{I}_m .

Appliquons à la lame des impulsions qui amplifient deux de ses vibrations propres (10) et leurs harmoniques (10 bis) de telle sorte que tous les rapports (15)

$$\frac{\Delta \lambda_n}{\lambda_n}, \quad n = 1; 2; \dots r,$$

deviennent grands auprès de l'unité.

L'intensité du faisceau réfléchi tend vers l'intensité \mathfrak{I}_m qui se rapporte au facteur de Debye-Waller H_j , réduits par l'accroissement de l'agitation thermique, qui est provoqué par les impulsions.

De (18) et (19) nous tirons :

$$\frac{\mathfrak{I}_{mn}}{\mathfrak{I}_{pn}} = \frac{3\pi}{16} \mathcal{H} F_n \frac{\lambda_n}{\mu_n} \frac{e^2}{m c^2} \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta} \times e^{\mu_n d \tan^2 \theta} \left(1 - e^{-2 \mu_n d \sin^2 \theta / \cos 2\theta} \right).$$

Le rapport $\mathfrak{I}_{mn} / \mathfrak{I}_{pn}$ n'est pas constant comme dans l'expérience de Laue par réflexion (16), il croît avec l'épaisseur d de la lame, et le rapport

$$\frac{\mathfrak{I}_m}{\mathfrak{I}_p} = \frac{\sum_{n=1}^r \mathfrak{I}_{mn}}{\sum_{n=1}^r \mathfrak{I}_{pn}}$$

fait de même.

Considérons la réflexion du 1^{er} ordre sur les plans $01\bar{1}5$ (ou 221) d'une lame de quartz taillée parallèlement aux faces du prisme hexagonal ($01\bar{1}0$ ou m) ;

$$\theta = 12^{\circ}, 24'; \quad l = 1,045 \text{ \AA} \quad \lambda_1 = 0,450 \text{ \AA}.$$

$$\mathcal{K} = 8,89 \times 10^{21}; \quad T = 290^{\circ} \text{ K}.$$

En prenant

$$F_1 = 10^{(1)} \text{ et } p_1 = 3, 4^{(2)},$$

nous trouvons pour des épaisseurs inférieures ou égales au centimètre,

$$\frac{\mathfrak{I}_{m1}}{\mathfrak{I}_{p1}} \approx 270 \text{ d (cm.)}.$$

Quand l'épaisseur devient moindre que $3,7 \times 10^{-3} \text{ cm.}$, le rapport $\mathfrak{I}_{m1}/\mathfrak{I}_{p1}$ tombe au-dessous de 1.

Ce rapport est loin de la réalité. Il suppose la perfection du réseau cristallin et fait état d'une intensité \mathfrak{I}_{m1} qui se rapporte comme l'intensité \mathfrak{I}_{p1} au cristal abandonné à lui-même, où le mouvement des atomes se réduit à l'agitation thermique.

Le faisceau réfléchi par le cristal vibrant ne peut atteindre l'intensité \mathfrak{I}_{m1} , même si les vibrations amplifiées annulent l'extinction des rayons incidents par réflexion, car les impulsions augmentent l'agitation thermique et affaiblissent de la sorte toutes les réflexions sélectives et en particulier les réflexions $nP - qS$. D'autre part, le quartz n'atteint pas à la perfection, et la taille du cristal déforme encore le réseau cristallin sur une profondeur notable au voisinage de chaque face. Les irrégularités du réseau cristallin réduisent l'extinction des rayons X par réflexion de sorte que le faisceau réfléchi par la lame abandonnée à elle-même

(1) Le facteur de structure calculé, sans tenir compte de l'agitation thermique, s'élève à 17,5; l'agitation thermique le réduit à 290° K aux environs de 10 (pour 3 SiO_2).

(2) Cette valeur est déduite du coefficient d'absorption de la radiation Ag K α en admettant que le coefficient d'absorption varie comme le cube de la longueur d'onde de la radiation incidente.

prend une intensité qui excède \mathfrak{E}_{p1} . Le renforcement du faisceau réfléchi par les vibrations amplifiées ne peut donc s'élever à $\mathfrak{E}_{m1}/\mathfrak{E}_{p1}$. Il doit être, en général, beaucoup plus petit.

Pour l'évaluer exactement, il faudrait connaître l'état véritable du réseau cristallin, les amplitudes, et même les phases, prises par toutes les vibrations propres du cristal sous l'action des impulsions. Ces données ne sont pas attin- gibles. Remarquons, enfin, que la taille du cristal déforme d'autant plus le réseau cristallin, que la lame est plus mince. Ce sont les lames minces qui donneront le plus faible renforcement.

NOTE SUR LE POUVOIR RÉFLECTEUR D'UN CRISTAL SOUMIS A UNE VIBRATION STATIONNAIRE

Dans l'étude précédente sur le pouvoir réflecteur d'un cristal soumis à une vibration stationnaire ⁽¹⁾

$$2 \mathbf{A} \cos 2 \pi (\zeta t + \eta) \cos 2 \pi \mathbf{S}(\mathbf{m} + \mathbf{j}) \quad (21)$$

j'ai montré que le cristal vibrant, supposé parfait, réfléchit des rayons X parallèles et monochromatiques au cours d'une rotation ⁽²⁾ :

$$\Omega \approx \frac{4 k |\mathbf{S}|}{|\mathbf{M}|} \frac{\cos \alpha}{\cos \theta} + \frac{4 k^2 |\mathbf{S}|^2}{|\mathbf{M}|^2} \operatorname{tg} \theta \quad (69)$$

$$k = 2 \pi \mathbf{A} \mathbf{M} = 2 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{M}| \cos \beta,$$

β est l'angle formé par les vecteurs \mathbf{A} et \mathbf{M} ; α est l'angle

(1) D. C., p. 234 (21).

(2) D. C., p. 261 (69).

inférieur à $\frac{\pi}{2}$, fait par le vecteur **S** avec les rayons réfléchis par la réflexion sélective **M**.

Le même cristal, abandonné à lui-même, soumis uniquement à l'agitation thermique, réfléchit totalement les mêmes rayons, dans la réflexion du même ordre au cours d'une rotation ⁽¹⁾

$$\omega = 2\varepsilon \frac{\mathcal{H} F \lambda^2}{\pi \sin 2\theta}.$$

Il est intéressant de comparer les rotations Ω et ω .

Posons :

$$\xi = 2\pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|.$$

Suivant que la vibration (21) est longitudinale ou transversale, ses composantes :

$$\mathbf{A} \cos 2\pi [\zeta t + \eta - \mathbf{S}(\mathbf{m} + \mathbf{j})],$$

$$\mathbf{A} \cos 2\pi [\zeta t + \eta + \mathbf{S}(\mathbf{m} + \mathbf{j})],$$

produisent une condensation maximum ou une déformation maximum égales à ξ ⁽²⁾.

Supposons la différence $\pi/2 - \theta$ notable, de sorte que $\frac{4k^2|\mathbf{S}|^2}{|\mathbf{M}|^2} \operatorname{tg} \theta$ soit négligeable auprès de $\frac{4k|\mathbf{S}|}{|\mathbf{M}|} \frac{\cos \alpha}{\cos \theta}$.

Nous trouvons :

$$\frac{\Omega}{\omega} \approx \frac{4\pi \xi \cos \alpha \cos \beta \sin \theta}{\varepsilon \mathcal{H} F \lambda^2}.$$

Mais il est impossible d'amplifier une vibration sans amplifier ses harmoniques ⁽³⁾. Si les vibrations

(1) D. C., p. 224 (15).

(2) La condensation maximum ou la déformation maximum produite par la vibration stationnaire (21) est 2ξ .

(3) D. C., p. 265.

$A_1 \cos 2\pi [\zeta t + \tau_1 - S(\mathbf{m} + \mathbf{j})]$, $A'_1 \cos 2\pi [\zeta t + \tau'_1 + S(\mathbf{m} + \mathbf{j})]$ sont en résonance avec les impulsions exercées sur le cristal, leurs harmoniques

$$A_k \cos 2\pi k [\zeta t + \tau_k - S(\mathbf{m} + \mathbf{j})], A'_k \cos 2\pi k [\zeta t + \tau'_k + S(\mathbf{m} + \mathbf{j})]$$

$$k = 2, 3 \dots p$$

sont aussi renforcées.

Toutes les amplitude A_k ($k = 1, 2 \dots p$) sont parallèles, et sous l'action des impulsions, les vibrations de même fréquence prennent des amplitudes égales : A'_k devient égal à A_k quel que soit k .

En conséquence :

$$\frac{\Omega}{\omega} = \frac{4\pi \cos \alpha \cos \beta \sin \theta \sum_{k=1}^p \xi_k}{\varepsilon \mathcal{H} \lambda^2 F}$$

$$\xi_k = 2\pi k |A_k| |S|$$

ou, puisque :

$$2l \sin \theta = n\lambda, n = 1; 2; \dots$$

$$\frac{\Omega}{\omega} = \frac{\pi n^2 \cos \alpha \cos \beta \sum_{k=1}^p \xi_k}{\varepsilon \mathcal{H} l^2 F \sin \theta}$$

La somme $\sum_{k=1}^p \xi_k$ peut probablement atteindre 10^{-3} , tandis que dans les réflexions les plus intenses, qui sont en général celles du 1^{er} ordre ($n = 1$), $\varepsilon \mathcal{H} l^2 F$ ne paraît point dépasser 10^{-4} . Si la réflexion sélective et les vibrations amplifiées ⁽¹⁾ (75) sont telles que $\cos \alpha \cos \beta$ excèdent $\sin \theta$ la rotation Ω peut atteindre facilement le centuple de la rotation ω .

(1) D. C., p. 265.

REMARQUE

Nous avons trouvé ⁽¹⁾ qu'une vibration stationnaire

$$2 \mathbf{A} \cos 2 \pi (\xi t + \eta) \cos 2 \pi \mathbf{S} (\mathbf{m} + \mathbf{j})$$

provoque des réflexions sélectives $\mathbf{M} - q \mathbf{S}$, qui ont lieu lorsque

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} - q \mathbf{S}$$

$$q = \dots; -2; -1; 0; 1; 2; \dots,$$

et que ces réflexions s'éteignent lorsque $|q|$, en croissant, dépasse un nombre pair $2k$ tel que la fonction de Bessel $J_k(2\pi \mathbf{A} \mathbf{M})$ puisse être tenue pour nulle (auprès de $1/\pi (\mathbf{A} \mathbf{M})^{1/2}$).

La différence relative

$$\frac{k - 2\pi \mathbf{A} \mathbf{M}}{2\pi \mathbf{A} \mathbf{M}}$$

est d'autant plus petite par rapport à l'unité que le produit scalaire $2\pi \mathbf{A} \mathbf{M}$ est lui-même plus grand par rapport à l'unité.

Supposons les vecteurs \mathbf{A} et \mathbf{S} parallèles au vecteur \mathbf{M} : c'est-à-dire la vibration longitudinale et ses plans nodaux parallèles au plan P , les plans réticulaires normaux au vecteur $\mathbf{M} = n \mathbf{P}$, et séparés par l'intervalle

$$l - \frac{1}{|\mathbf{P}|} = \frac{n}{|\mathbf{M}|} \quad (n = 1; 2; \dots).$$

En outre, supposons la vibration ample, de sorte que $2\pi \mathbf{A} \mathbf{M}$ soit très grand auprès de l'unité. Alors, le nombre k , quoique supérieur à $2\pi \mathbf{A} \mathbf{M}$, peut être confondu avec

(1) D. C., p. 234-241.

$2 \pi \mathbf{A} \mathbf{M}$, et $2 k \mathbf{S}$, le maximum de $|q| \mathbf{S}$, peut être confondu avec $4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{M}| |\mathbf{S}|$. Ainsi, les réflexions sélectives $\mathbf{M} - q \mathbf{S}$ se produisent sensiblement pour \mathbf{X} compris entre :

$$\mathbf{M}(1 - 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|) \text{ et } \mathbf{M}(1 + 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|).$$

Le fait peut être prévu facilement.

Envisageons le cristal comme un empilement de plans P mus par la vibration stationnaire. C'est aux nœuds de la vibrations que les plans P subissent le rapprochement maximum et l'éloignement maximum, $4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}| l$. Aux nœuds, leur intervalle oscille entre :

$$\begin{aligned} & l(1 - 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|) \\ \text{et} \quad & l(1 + 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|) \end{aligned}$$

Donc, les plans P des régions nodales donnent lieu à des réflexions sélectives pour $|\mathbf{X}|$ compris entre :

$$\text{et :} \quad \frac{n}{l(1 + 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|)} = \frac{|\mathbf{M}|}{1 + 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|}$$

$$\frac{n}{l(1 - 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|)} = \frac{|\mathbf{M}|}{1 - 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|}$$

($n = 1, 2 \dots$),

ou, pour \mathbf{X} compris sensiblement entre :

$$\mathbf{M}(1 - 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|) \text{ et } \mathbf{M}(1 + 4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|) \quad (22)$$

car $4 \pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|$ atteint au maximum le millième.

Nous avons considéré des vibrations longitudinales. Si elles sont transversales, avec leurs plans nodaux normaux aux plans P, on retrouve, avec autant de simplicité la conclusion de notre étude théorique, à cette différence près que la déformation des plans P remplace la variation de leur intervalle.

Il n'est pas besoin de souligner que ces conclusions con-

crêtes tirées d'un examen sommaire, diffèrent, en tout autre point, des conclusions de notre étude précédente. D'après les premières, les réflexions sélectives sur les plans P se produisent pour tous les vecteurs \mathbf{X} compris dans l'intervalle (22); ces vecteurs forment une suite continue. Et les réflexions extrêmes définies par :

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} (1 - 4\pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|)$$

et $\mathbf{X} = \mathbf{M} (1 + 4\pi |\mathbf{A}| |\mathbf{S}|)$

sont localisées dans les régions nodales et aux instants

$$t = -\frac{\eta}{\zeta}; \frac{1}{2\zeta} - \frac{\eta}{\zeta}; \frac{1}{\zeta} - \frac{\eta}{\zeta}; \frac{3}{2\zeta} - \frac{\eta}{\zeta} \dots$$

D'après les secondes, les réflexions sélectives $\mathbf{M} - q\mathbf{S}$ se produisent seulement pour des vecteurs \mathbf{X} formant une suite discrète et toutes peuvent avoir lieu en toute région du cristal, aux ventres comme aux nœuds, et en tout temps.

III

INFLUENCE D'UNE VIBRATION STATIONNAIRE SUR LA DIFFUSION DES RAYONS X PAR L'AGITATION THERMIQUE

Nous avons vu⁽¹⁾ qu'une vibration propre du cristal, une composante de l'agitation thermique :

$$a_{jx} \cos 2\pi [\nu_x t - \mathbf{S}_x (\mathbf{m} + \mathbf{j}) + \eta_x]$$

réfléchit sélectivement les rayons X sur ses plans d'onde lorsque :

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} \pm \mathbf{S}_x$$

(1) D. C., p. 221-222 et 236-237.

et qu'elle rejette une radiation qui, rapportée au motif cristallin en position \mathbf{m} , prend une élongation :

$$\left. \begin{aligned} i \tau \mathcal{F}(\mathbf{X}, \mathbf{X} \mp \mathbf{S}_\alpha) e^{i 2 \pi [(\nu \pm \nu_\alpha) t + (\mathbf{X} \mp \mathbf{S}_\alpha) \mathbf{m}]} \\ \mathcal{F}(\mathbf{X}, \mathbf{X} \mp \mathbf{S}_\alpha) \\ = \sum_j f_j(\mathbf{X}) H_j(\mathbf{X}) \frac{J_1(z_{j\alpha})}{J_0(z_{j\alpha})} e^{i 2 \pi [(\mathbf{X} \mp \mathbf{S}_\alpha) \mathbf{j} + \eta_\alpha]} \\ z_{j\alpha} = 2 \pi a_{j\alpha} \mathbf{X}. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Supposons maintenant le cristal soumis à la vibration stationnaire (21). La radiation (22) est remplacée par les radiations :

$$\left. \begin{aligned} i^{n+1} \sigma \mathcal{F}(\mathbf{X}, \mathbf{X} \mp \mathbf{S}_\alpha + (n-2p) \mathbf{S}) J_p(z) J_{n-p}(z) \\ \times e^{i 2 \pi \{(\nu \pm \nu_\alpha + n \zeta) t + [\mathbf{X} \mp \mathbf{S}_\alpha + (n-2p) \mathbf{S}] \mathbf{m}\}}, \\ \mathcal{F}(\mathbf{X}, \mathbf{X} \mp \mathbf{S}_\alpha + (n-2p) \mathbf{S}) = \\ \sum_j f_j(\mathbf{X}) H_j(\mathbf{X}) \frac{J_1(z_{j\alpha})}{J_0(z_{j\alpha})} \\ \times e^{i 2 \pi \{[\mathbf{X} \mp \mathbf{S}_\alpha + (n-2p) \mathbf{S}] \mathbf{j} + \eta_\alpha + n \eta\}}, \\ z = 2 \pi \mathbf{X} \mathbf{A}. \\ n, p = \dots -2 -1; 0; 1; 2; \dots \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

Le cristal réfléchit sélectivement la radiation (22) lorsque $\mathbf{X} = \mathbf{M} \pm \mathbf{S}_\alpha$ et la radiation (23) lorsque :

$$\mathbf{X} = \mathbf{M} \pm \mathbf{S}_\alpha + (2p-n) \mathbf{S} = \mathbf{M} \pm \mathbf{S}_\alpha + q \mathbf{S}$$

en posant :

$$q = 2p - n = \dots -2; -1; 0; 1; 2; \dots$$

Sous l'action de la vibration stationnaire la réflexion sélective $\mathbf{M} \pm \mathbf{S}_\alpha$ est remplacée par les réflexions sélectives $\mathbf{M} \pm \mathbf{S}_\alpha + q \mathbf{S}$.

Donnons au cristal un mouvement de rotation uniforme autour d'un axe normal aux vecteurs \mathbf{M} et \mathbf{S}_α . Au cours de

la rotation, la réflexion $M \pm S_\alpha$ se produit si le cristal est abandonné à lui-même ; s'il est soumis à la vibration stationnaire (21), ce sont les réflexions $M \pm S_\alpha + q S$, $q = \dots -2 ; -2 ; 0 ; 1 ; 2 \dots$, qui ont lieu. Évaluons d'abord l'énergie réfléchie, W , par la réflexion $M \pm S_\alpha$, puis l'énergie réfléchie, W' , par les réflexions $M \pm S_\alpha + q S$. Le calcul peut se faire de la même façon que pour les réflexions M et $M - q S$ (1). Nous trouvons deux énergies sensiblement égales : $W' \simeq W$. Les réflexions $M \pm S_\alpha + q S$ deviennent négligeables dès que $|q|$ dépasse $4 \pi A M$, et $|4 \pi A M| S$ reste en général minime auprès de $M \pm S_\alpha$. L'effet de la vibration stationnaire se réduit à une égalisation du pouvoir diffusant suivant des directions voisines. Les maximums de diffusion sont légèrement abaissés, les minimums de diffusion légèrement élevés. Pour déceler de telles variations il faudrait des rayons incidents sensiblement parallèles. Or, la diffusion des rayons X par l'agitation thermique est minime. Son étude expérimentale exige un faisceau incident monochromatique intense, soit un faisceau formé de rayons fortement divergents, puisque l'intensité d'un faisceau croît avec la divergence de ses rayons (elle tomberait à zéro si les rayons devenaient parallèles). Avec des rayons incidents fortement divergents, toutes les réflexions $M \pm S_\alpha + q S$, qui sont notables, se produisent en même temps, de sorte que le pouvoir diffusant mesuré sur le cristal vibrant reste égal, ou sensiblement égal au pouvoir diffusant mesuré sur le cristal abandonné à lui-même.

Il existe pourtant une exception. Les impulsions qui entretiennent la vibration stationnaire, renforcent toutes les vibrations propres du cristal qui se propagent dans

(1) D. C., p. 243-262.

une direction S_α ⁽¹⁾ parallèle au vecteur d'onde S de la vibration stationnaire. Menons par un nœud M du réseau polaire une droite $A B$, dirigée suivant le vecteur S (fig. 3).

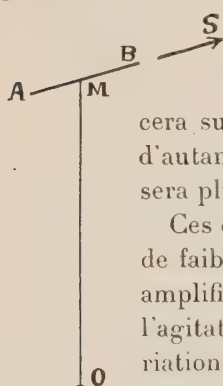


FIG. 3.

Il y aura accroissement du pouvoir diffusant lorsque l'extrémité du vecteur X , le pôle de diffusion, se déplacera sur la droite $A B$, et l'accroissement sera d'autant plus grand que le pôle de diffusion sera plus proche du nœud M .

Ces conclusions supposent le cristal soumis à de faibles impulsions. Si elles sont fortes, elles amplifieront toutes les vibrations propres, toute l'agitation thermique, et provoqueront une variation générale du pouvoir diffusant. Ce sera une augmentation si tous les produits $E_\alpha H_{j\alpha}$ vont en croissant⁽²⁾ : E_α est l'énergie de la vibration harmonique. Dans le cristal abandonné à lui-même, nous avons :

$$E_\alpha = h \nu_\alpha \left(\frac{1}{\exp. (h \nu_\alpha / k T - 1)} + \frac{1}{2} \right).$$

(1) Il s'agit du vecteur de propagation fondamentale, le plus petit de tous les vecteurs de propagation de la vibration.

(2) Laval : *Bulletin de la Société française de Minéralogie*, 63, 1941, p. 93.

INTERACTIONS PHOTONS-PHONONS ET DIFFUSION DES RAYONS X DANS L'ALUMINIUM

PAR PH. OLMER,

Assistant à la Faculté des Sciences de Paris.

INTRODUCTION

Le sujet de ce travail est l'étude expérimentale de la diffusion des rayons X par des monocristaux d'aluminium en dehors des réflexions sélectives de Bragg.

Cette diffusion est faible et complexe : une partie provient de l'effet Compton, une autre des imperfections du réseau cristallin, une troisième enfin, qui fait l'objet de cette étude, de l'agitation thermique.

La première partie traite de l'appareillage utilisé, de la réalisation des monocristaux ainsi que des techniques permettant, à la chambre d'ionisation, de comparer directement l'intensité d'un faisceau diffusé à l'intensité du faisceau monochromatique direct qui lui a donné naissance.

La deuxième partie rappelle quelques définitions théoriques à partir desquelles on peut exprimer les résultats de la diffusion sous forme d'un pouvoir diffusant moyen.

Pour tirer des renseignements des nombres obtenus, il est indispensable de leur faire subir un certain nombre de corrections, dont les principales sont la correction de divergence, due au faible pouvoir séparateur de la chambre d'ionisation, la correction d'effet Compton, qui permet de

décompter ce qui revient à ce phénomène, et la correction due aux réflexions multiples sur les ondes d'agitation thermique. Ces différentes corrections sont traitées dans la troisième partie.

On obtient ainsi un pouvoir diffusant du premier ordre, uniquement dû aux photons diffusés n'ayant échangé qu'un seul quantum élastique, qu'un seul « phonon », avec les ondes élastiques. A partir de celui-ci, on peut tirer des renseignements sur la propagation des ondes acoustiques transversales et longitudinales dans l'aluminium. Dans la quatrième partie, on montre que ces ondes acoustiques ont une vitesse de propagation qui dépend de leur longueur d'onde, les rayons X permettant d'étudier, sans déformation du cristal, tout le domaine qui s'étend depuis les longueurs d'ondes infinies, jusqu'aux longueurs d'ondes limites déterminées par les dimensions de la maille.

A partir des courbes de dispersion de vitesse de ces ondes acoustiques, et des courbes de dispersion de fréquence qui leur correspondent, on déduit certaines particularités que doivent présenter les interactions entre atomes dans le cristal.

Enfin, on peut en déduire directement le spectre des fréquences des vibrations propres du cristal, d'où il est facile de tirer la valeur de la chaleur spécifique de l'aluminium à la température ordinaire. Celle-ci coïncide remarquablement bien avec la valeur expérimentale trouvée.

PREMIÈRE PARTIE

APPAREILLAGE ET TECHNIQUE

1° Tube et Monochromateur.

Toutes nos mesures ont été effectuées avec le rayonnement quasi monochromatique du doublet MoK_α dont les composantes ont pour longueur d'onde :

$$\text{MoK}_{\alpha 1} = 0,7076 \text{ \AA}$$

$$\text{MoK}_{\alpha 2} = 0,7119 \text{ \AA}$$

de longueur d'onde moyenne $0,710 \text{ \AA}$.

Le tube à rayons X est un tube à vide Philips, à anticathode de molybdène et fenêtres en verre de Lindemann, disposé horizontalement. Il est excité par une tension de 30 à 32 kV, insuffisante pour donner naissance à l'harmonique 2 ($\lambda = 0,353 \text{ \AA}$) que le monochromateur réfléchirait également et qui viendrait troubler les mesures.

Le monochromateur est constitué par une lame de quartz courbée suivant un cylindre de rayon $C = 4,480 \text{ m.}$ et taillée parallèlement aux plans $(10\bar{1}1)$ d'intervalle réticulaire $d_{10\bar{1}1} = 3,337 \text{ \AA}$.

Ceci correspond à un angle de Bragg de $6^\circ 05'$.

On sait que les conditions géométriques de la réflexion déterminent la position du point source s , représenté ici par l'anticathode, sur un cercle tangent en m au monochromateur, de rayon moitié de celui de la lame cristalline, et à une distance :

$$s m = C \sin \theta = 12,52 \text{ cm.} \quad (\text{fig. 1})$$

On a alors focalisation du faisceau réfléchi en f , symétrique de s par rapport à l'axe Om .

Des réglages assurent au faisceau réfléchi une intensité maximum et une direction bien déterminée, le rayon moyen

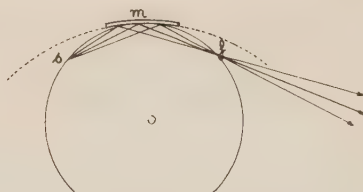


FIG. 1. — Monochromateur à lame de quartz courbée ;
m lame de quartz, s anticathode, f fente de focalisation.

issu du monochromateur devant passer par l'axe du spectromètre.

La figure 2 donne le schéma général de l'appareil.

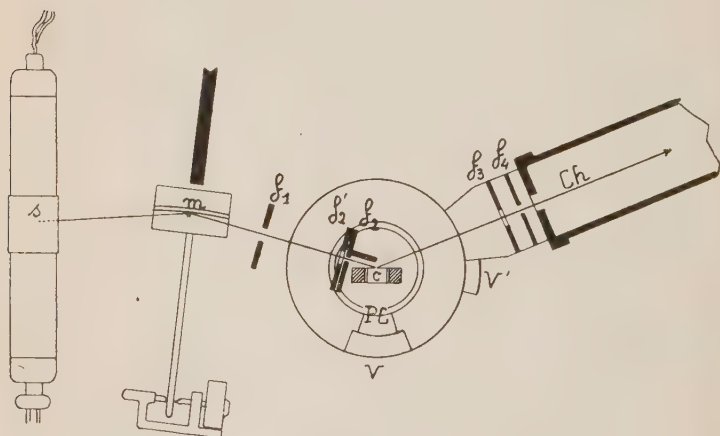


FIG. 2. — Schéma général de l'appareil.
c cristal, Ch, chambre d'ionisation, f_1 , f_2 , f_2' , f_3 et f_4 fentes.

À la sortie du monochromateur, une première fente f_1 limite le faisceau en largeur. Sa largeur est de 0,50 mm. ; elle se trouve à 86 mm. de l'axe c du spectromètre.

Une deuxième fente f_2 placée à l'endroit où se produit la focalisation ne touche pas les bords du faisceau. Elle a pour but d'arrêter les rayons diffusés par les lèvres de la fente f_1 .

Comme la source d'émission des rayons X, s , sur l'anticathode n'est pas ponctuelle, la focalisation n'est pas parfaite; les rayons sortent du monochromateur tangents à une surface caustique.

La fente f_2 est placée à l'endroit de largeur minimum. Elle a comme largeur 0,22 mm. et se trouve à 26 mm. de l'axe c .

Une fente f_2' , de 2,6 mm., placée contre la fente f_2 , limite le faisceau en hauteur.

Dans tout ce qui suit, nous appellerons *faisceau incident* le faisceau partiellement polarisé, issu de cette double fente $f_2 f_2'$.

2^e Porte-cristal et Chambre d'ionisation.

L'appareil est un spectromètre de Bragg à chambre d'ionisation (fig. 2).

Le porte-cristal PC peut être facilement retiré pour permettre les mesures du faisceau incident. Son centrage est assuré par une saillie circulaire, de section trapézoïdale, s'emboîtant dans une rainure de même profil ménagée sur le plateau du spectromètre, et rigoureusement centrée sur son axe.

Des réglages préliminaires permettent d'amener la face plane du monocristal étudié, fixé sur le porte-cristal, dans un plan vertical passant par c .

Un dispositif de butée rend le porte-cristal solidaire d'un vernier V donnant, sur un tambour gradué, sa position à la minute sexagésimale près.

La chambre d'ionisation a une longueur intérieure de 30 cm., un diamètre intérieur de 6 cm., un volume de 848 cm³.

Elle comprend une électrode intérieure de 28 cm. de long, de 0,3 cm. de diamètre, placée de telle manière que ni le faisceau incident, ni les faisceaux diffusés, ni les photo-électrons produits dans la chambre par ces faisceaux, ne puissent l'atteindre.

Les rayons X pénètrent par une fenêtre rectangulaire, centrée sur la face d'entrée, de 12 mm. de hauteur et 10 mm. de large, obturée par une lame d'aluminium de 1/100 mm. d'épaisseur.

Il n'a pas été prévu de fente de sortie sur la face opposée.

La chambre est remplie d'argon sous la pression de deux atmosphères. Dans ces conditions, et pour le rayonnement MoK_α, 1/4 de l'énergie du faisceau incident vient frapper le fond en laiton.

De cette portion, une partie revient dans la chambre sous forme de radiations K de fluorescence. En admettant pour composition du laiton Cu = 2/3, Zn = 1/3, on trouve que cette partie s'élève à 5,5 % de l'énergie frappant le fond. Le calcul montre également que, pour les dimensions de la chambre, 14,6 % de cette dernière ne joue aucun rôle dans l'ionisation et vient à nouveau frapper les parois, sans création de paires d'ions.

Un premier bilan peut donc s'établir ainsi :

Énergie incidente	E
Frappant le fond	0,250 E
Revenant dans la chambre	0,014 E
Allant frapper les parois	0,002 E

Nous avons supposé jusqu'à présent que toute l'énergie absorbée dans l'argon servait à l'ionisation.

En fait, une partie, correspondant au coefficient d'absorption σ/ρ , est diffusée sans changement de longueur d'onde. Nous négligeons ici l'effet Compton. Cette énergie diffusée va également contribuer à l'ionisation, mais une partie atteindra les parois de la chambre sans jouer aucun rôle.

Un nouveau calcul faisant intervenir les dimensions géométriques de la chambre et du faisceau, ainsi que le facteur de structure de l'atome d'argon, permet de calculer que 1,6 % de l'énergie incidente atteint, sous forme diffusée, les parois de la chambre sans contribuer à l'ionisation.

Enfin l'énergie absorbée par effet photoélectrique dans les atomes d'argon va donner lieu à des radiations de fluorescence dont une partie pourra de même atteindre les parois et sera perdue pour l'ionisation. En faisant intervenir le saut d'absorption dû à la discontinuité K de l'argon et le rendement de fluorescence, on s'aperçoit que cet effet est très faible et que moins de 1/1000 de l'énergie incidente atteint les parois sous forme de radiations K de fluorescence de l'argon.

En résumé, pour une énergie incidente E, l'énergie effectivement utilisée dans l'ionisation est 0,745 E.

Le potentiel d'ionisation de l'argon étant de 29,3 V, et compte tenu des différentes longueurs d'onde des rayonnements ionisants, on trouve que chaque photon $h\nu_{MoK\alpha}$ entrant dans la chambre produit en définitive 395 paires d'ions.

Deux fentes fixées devant cette chambre définissent les faisceaux diffusés ; une fente en hauteur f_3 à 108 mm. de l'axe c du spectromètre, et une fente en largeur f_4 à 123 mm. de cet axe.

Enfin la chambre d'ionisation réalise avec l'électrode intérieure un condensateur à influence totale dont la capacité Γ a été mesurée et est égale à :

$$\Gamma = 6,20 \pm 0,05 \mu\mu F.$$

3° Électromètre.

L'électromètre est un électromètre de Lindemann à quadrants. Il est monté en hétérostatique symétrique, chaque paire de quadrants étant reliée à l'une des bornes d'une batterie d'accumulateurs de 80 V dont le point milieu est à la terre.

Deux potentiomètres P et P' permettent d'équilibrer l'électromètre (fig. 3) et une résistance variable en série, R, fait varier sa sensibilité.

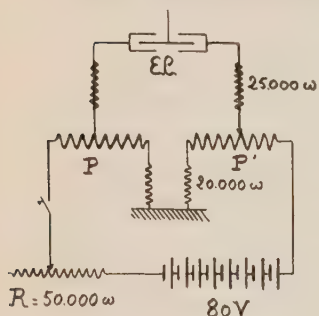


FIG. 3.
Montage de l'électromètre
de Lindemann.

L'équipage mobile est observé au moyen d'un microscope et l'on peut déceler une déviation correspondant à une variation d'1/1000 de volt sur l'aiguille.

La capacité totale de l'ensemble : électrode centrale de la chambre, fil de connexion, équipage de l'électromètre étant de $21 \mu\mu F$, on voit qu'il est possible d'apprécier une

charge de $2,1 \cdot 10^{-14}$ coulombs. Nos mesures ne dépassent jamais 5 minutes. Ceci correspond donc à un courant d'ionisation de $0,7 \cdot 10^{-16}$ ampères, correspondant environ à l'entrée d'un photon $h\nu MoK_x$ dans la chambre d'ionisation toute les secondes.

Ceci est un cas limite que nous n'atteindrons pour ainsi dire pas, les causes d'erreur que nous étudions plus loin rendant alors le résultat très aléatoire.

4° Monocristaux.

Les éprouvettes monocristallines ont été réalisées à partir d'aluminium extra pur à 99,998 %, dans lequel on a taillé

des cylindres de 1,2 cm. de haut et de 1 cm. de diamètre, terminés par deux faces planes et parallèles.

La réalisation des monocristaux se fait par la méthode de P. Lacombe et L. Beaujard (1) comportant les 4 traitements suivants :

a) Écrouissage préalable, obtenu par une compression de de 15 % environ suivant l'axe des cylindres.

b) Recuit d'homogénéisation d'1/4 heure à 550°.

c) Écrouissage critique consistant en une compression de 1,8 à 1,9 %, toujours suivant l'axe de l'éprouvette.

d) Recuit lent de 430° à 530° en 6 jours.

La dernière opération s'effectue dans un four F (fig. 4) dont la température monte très lentement et très régulièrement avec le temps, grâce à un four auxiliaire F' à inertie calorifique faible vis-à-vis de celle du four principal. Dans ce four F' se trouve un dilatomètre à mercure.

Une mince tige de ferro-nickel est suspendue à un fil qui s'enroule sur la poulie d'un mouvement d'horlogerie et s'engage dans la tige du dilatomètre. C'est elle qui commande le courant de chauffage dans le four principal et dans le four auxiliaire, grâce à un relai qui se déclenche et coupe le courant lorsque le mercure vient au contact de la tige.

Cette régulation thermique par tout ou rien est très simple; mais grâce à la fréquence des ruptures et des ouvertures (toutes les 30 secondes environ) ainsi qu'à la forte inertie thermique du four

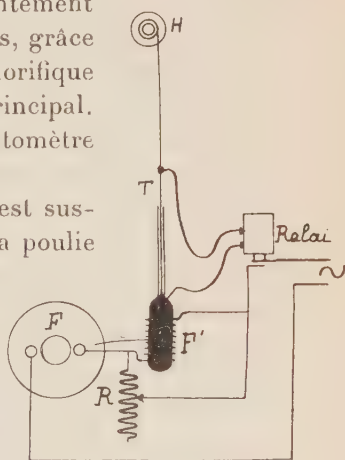


FIG. 4. — Four à monocristaux.
F four principal, F' four auxiliaire, T tige relai, H mouvement d'horlogerie.

principal, la montée de la température est très régulière.

Une résistance R permet de ne faire passer dans le four auxiliaire qu'une partie donnée du courant total, facilitant ainsi le réglage et permettant d'opérer dans la bande de températures voulues.

Le pourcentage des éprouvettes ainsi transformées en monocristaux dépasse 80 %.

Ceux-ci sont exempts de tensions, comme le montre la finesse des taches obtenues aux clichés de Laüe ou de cristal tournant.

Ce fait est très important quand on sait que toute irrégularité dans le réseau majore grandement la proportion d'énergie diffusée.

L'orientation de ces monocristaux est quelconque par rapport à l'éprouvette. On la détermine soit par diagrammes de Laüe en retour, soit le plus souvent, par diagrammes à la chambre de Weissenberg.

Une fois le cristal orienté, il est débarrassé de la légère couche d'alumine qui le recouvre par un polissage électrolytique de quelques minutes dans un mélange d'anhydride acétique et d'acide perchlorique (2).

On obtient ainsi des éprouvettes parfaitement brillantes, gardant leur poli spéculaire pendant plusieurs années, mais qu'il ne faut manier qu'avec précautions, sous peine de rayer leur faces planes terminales, ce qui aurait pour effet de majorer légèrement la proportion de rayons X diffusés.

5° Principe des mesures.

Nos mesures comparent directement l'intensité du faisceau diffusé dans une certaine direction à l'intensité du faisceau incident. Le rapport de ces deux intensités, pouvant atteindre 10^{-5} , est mesuré avec la même précision que le rapport de deux capacités.

Ces mesures se font par une méthode de zéro classique (3).

a) Mesure de l'intensité \mathcal{I}_0 du faisceau incident.

La chambre d'ionisation est placée dans le prolongement du faisceau incident et les fentes ont une ouverture telle qu'il puisse pénétrer entièrement dans celle-ci.

Elle est portée à un potentiel de 800 V fourni par une batterie d'accumulateurs, suffisant pour avoir le courant de saturation et rendre négligeable la recombinaison des ions. L'intensité \mathcal{I}_0 du courant ainsi enregistré est voisine de 10^{-8} A.

L'électrode de la chambre d'ionisation est alors mise en parallèle avec un condensateur étalon C_e de 2/10 de μF , dont l'autre armature est reliée au curseur d'un potentiomètre alimenté par un accumulateur de 2 V (fig. 5).

Si V est l'augmentation de potentiel du curseur pendant le temps T que dure une mesure, l'aiguille de l'électromètre restant au zéro, l'intensité \mathcal{I}_0 est :

$$\mathcal{I}_0 = \frac{V}{T} C_e.$$

La capacité C_e est connue à $2 \cdot 10^{-3}$ près. Les mesures durent un temps suffisant pour que le quotient V/T soit connu avec la même précision. \mathcal{I}_0 est donc connu à 1/1000 près.

b) Mesure de l'intensité i_d du faisceau diffusé.

L'intensité enregistrée est de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-15} A.

Pour ces courants très faibles interviennent des causes parasites dont les principales sont :

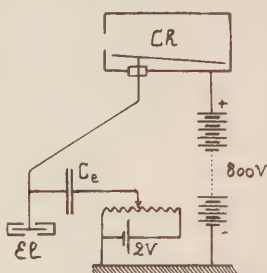


FIG. 5. — Dispositif de mesure des faisceaux directs.
 C_e condensateur étalon.

- a) la diffusion par l'air ;
- b) l'ionisation créée dans la chambre par le rayonnement cosmique ;
- c) la dérive des accumulateurs.

La mesure i_d correspondant au flux diffusé se fait donc par différence ; on enregistre le courant total i_t au cours d'une mesure, puis le courant résiduel i_r dû à ces causes parasites : on a $i_d = i_t - i_r$.

L'intensité du rayonnement cosmique est essentiellement

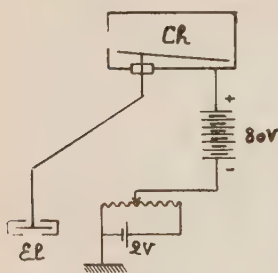


FIG. 6. — Dispositif de mesure des faisceaux diffusés.

variable d'un moment à un autre. On répète donc p fois ces mesures (p étant d'autant plus grand que i_d est voisin de i_r) en les alternant et l'on prend la moyenne arithmétique des différences $i_t - i_r$ comme valeur de i_d .

Les courants i_t et i_r sont déterminés par la méthode suivante :

La chambre d'ionisation est reliée à l'une des bornes d'une batterie d'accumulateurs de 80 V rigoureusement isolée, et dont l'autre est reliée au curseur du potentiomètre. Pour ces courants très faibles en effet, une différence de potentiel de 80 V suffit pour avoir la saturation (fig. 6).

Si v est l'augmentation du potentiel du curseur pendant le temps t que dure la mesure, l'aiguille de l'électromètre restant toujours au zéro, i_t ou i_r est donné par :

$$i = \frac{v}{t} \Gamma.$$

Γ étant le coefficient d'influence de la chambre.

Chaque mesure ne peut en moyenne dépasser 5 minutes, d'autres causes intervenant alors pour limiter la sensibilité,

polarisation des diélectriques, variations de la différence de potentiel appliquée aux quadrants, etc. Il en résulte que ces mesures ne s'effectuent guère qu'à 3 ou 4 % près.

L'intensité due au rayonnement cosmique et à la dérive des accumulateurs est en moyenne de $2,5 \cdot 10^{-15}$ A. Elle est connue au mieux à 4 % près.

Dans les cas les plus défavorables, et pour les faisceaux diffusés les plus faibles, i_t est environ le double de i_r , et est connu à 3 %.

Il en résulte que l'erreur commise sur l'évaluation de i_d peut atteindre 10 %.

DEUXIÈME PARTIE

POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL MOYEN

1° Rappel des résultats théoriques.

Soit E l'énergie du faisceau incident que nous supposons tout d'abord parallèle.

Soit a l'angle de rencontre avec la face cristalline et b l'angle moyen de départ des rayons diffusés entrant dans la chambre d'ionisation (fig. 7).

L'angle de diffusion :

$$2\varphi = a + b.$$

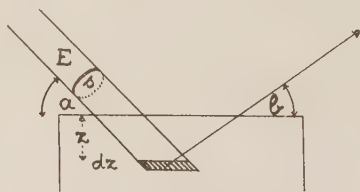


FIG. 7. — Évaluation du pouvoir diffusant ;
s section du faisceau incident, d'énergie totale E ,
 a et b angles de rencontre et de départ des faisceaux.

Soit enfin s la section droite du faisceau. Le volume irradié à une profondeur z et d'épaisseur dz est :

$$dv = \frac{s}{\sin a} dz.$$

Si n représente le nombre d'électrons contenus dans 1 cm^3 de la substance, le nombre d'électrons dn contenus dans ce volume dv est :

$$dn = n \frac{s}{\sin a} dz.$$

Soit E' l'énergie irradiant cet élément de volume à la

cote z et de', l'énergie diffusée par celui-ci dans la direction de départ et dans un angle solide $d\omega$.

Cette énergie diffusée est proportionnelle au nombre d'électrons diffusants, à l'angle solide $d\omega$ et au flux d'énergie incident à la profondeur z , soit E'/s .

On peut donc écrire :

$$de' = p \frac{E'}{s} dn d\omega.$$

où p représente la fraction d'énergie diffusée par un électron du cristal.

Avec Laval (3), nous rapporterons cette fraction diffusée à celle qui le serait par un électron libre de Thomson diffusant dans les mêmes conditions, ϖ .

On définit ainsi un pouvoir diffusant global moyen $P_{gm} = \frac{p}{\varpi}$, global, car il se rapporte aussi bien à l'effet Compton qu'à la diffusion thermique, moyen, car nos faisceaux, tant incidents que diffusés, ne sont pas parallèles, et qu'aux différents couples incidents-diffusés qui contribuent à une même photométrie correspondent, comme nous le verrons, des pouvoirs diffusants différents.

Chaque électron du cristal diffuse donc comme P_{gm} électrons libres.

Si μ est le coefficient d'absorption linéaire pour la radiation $M\alpha$, l'énergie incidente au niveau z est donnée en fonction de l'énergie E du faisceau incident à la surface du cristal par :

$$E' = E \exp\left(-\frac{\mu z}{\sin a}\right).$$

De même l'énergie diffusée de qui sort finalement du cristal est :

$$de = de' \exp\left(-\frac{\mu z}{\sin b}\right).$$

D'où finalement :

$$d e = P_{gm} \tau E \frac{n}{\sin a} \exp \left\{ -\mu z \left(\frac{1}{\sin a} + \frac{1}{\sin b} \right) \right\} d z d \omega. \quad (1)$$

Dans ce premier raisonnement, nous prendrons pour valeur $d\omega$ la grandeur de l'angle solide défini par les fentes f_3 et f_4 de la chambre d'ionisation. Si r_h et r_l représentent les distances respectives de la fente en hauteur f_3 , d'ouverture $2h$ et de la fente en largeur f_4 d'ouverture $2l$ au centre c de la surface du cristal on a :

$$d \omega = \frac{4 h l}{r_h r_l}.$$

Nos éprouvettes sont suffisamment épaisses, et les angles a et b ne descendent jamais au-dessous de certaines limites que nous avons calculées, pour que la proportion du rayonnement incident qui puisse sortir du cristal par une autre face que la face d'entrée, ne dépasse pas $1/1000$.

Dans ces conditions on peut sommer l'expression (1) sur z , de 0 à l'infini, obtenant ainsi :

$$e = P_{gm} \tau E \frac{n}{\mu} \frac{1}{1 + \frac{\sin a}{\sin b}} \frac{4 h l}{r_h r_l}.$$

Les courants d'ionisation étant proportionnels aux énergies des faisceaux qui leur ont donné naissance, on peut remplacer le rapport e/E par i_d/\mathcal{I}_0 .

Si de plus nous remplaçons le rapport μ/n par μ_e , coefficient d'absorption par électron, on trouve la valeur de P_{gm} :

$$P_{gm} = \frac{i_d}{\mathcal{I}_0} \frac{1}{\tau} \mu_e \left(1 + \frac{\sin a}{\sin b} \right) \cdot \frac{r_h r_l}{4 h l}. \quad (2)$$

Le faisceau incident provenant d'un monochromateur est partiellement polarisé. Si θ représente l'angle de Bragg qui

correspond à la réflexion sur les plans de la lame de quartz, et 2φ l'angle de diffusion.

$$\tau = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\varphi}{1 + \cos^2 2\theta}.$$

En prenant pour μ/ρ la valeur 5,30 donnée par les « Internationale Tabellen » pour Al et MoK_α , pour nombre d'Avogadro $N = 6,02 \cdot 10^{23}$ et pour masse atomique de l'aluminium 26,97, on trouve $\mu_c = 1,82 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$.

2° Correction d'angle solide.

Une première correction s'impose ici.

Nous avons compté les distances r_h et r_l des fentes f_3 et f_4 à partir du point c , centre de la surface du cristal.

En fait les rayons diffusés partent des différents points du volume total irradié, et l'on doit compter les distances

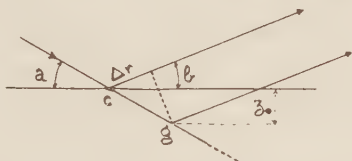


FIG. 8. — Correction d'angle solide ;
 g centre de gravité des faisceaux diffusés.

r_h et r_l à partir d'un point g moyen qu'on peut définir comme étant le centre de gravité des différentes contributions des éléments de volume δv .

On peut en première approximation placer le point g sur le rayon moyen du faisceau incident. Un calcul simple lui assigne alors une position définie par sa cote z_0 :

$$z_0 = \frac{\sin a \sin b}{\mu (\sin a + \sin b)}.$$

Il en résulte une erreur absolue Δr (fig. 8) sur la mesure de r_h et r_l égale à :

$$\Delta r = - \frac{z_0 \cos (a + b)}{\sin a} = - \frac{\sin b \cos (a + b)}{\mu (\sin a + \sin b)}. \quad (3)$$

A partir de cette valeur de z_0 on déduit la nouvelle valeur de l'angle de départ moyen, ce qui permet d'améliorer le calcul de z_0 par approximations successives.

Dans le cas le plus défavorable $\Delta r = - 0,45$ mm. Les valeurs de r_h valant 10,8 cm. et r_l 12,3 cm., l'erreur $\Delta P/P$ commise sur l'évaluation de P_{gm} en négligeant cette correction peut ainsi atteindre 0,75 %. Elle se place en général au voisinage de 0,5 %.

Tous nos résultats tiendront maintenant compte de cette correction, et nous appellerons P_{gm} le pouvoir diffusant global moyen corrigé de Δr .

3° Représentation des résultats dans le réseau réciproque.

On sait que le réseau réciproque est caractérisé par trois translations fondamentales A_1, A_2, A_3 ⁽¹⁾, déduites des translations de la maille véritable a_1, a_2, a_3 , par les relations :

$$A_i \cdot a_j = \delta_{ij} \quad \left\{ \begin{array}{l} = 1 \text{ si } i = j \\ = 0 \text{ si } i \neq j. \end{array} \right.$$

Le nœud du réseau réciproque de notation hkl correspond à la famille des plans réticulaires (hkl) du réseau véritable et la distance de l'origine I du réseau réciproque à ce nœud est :

$$I M_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}}.$$

(1) Pour nous conformer à l'usage, nous représenterons un vecteur par une lettre en caractères gras.

L'aluminium cristallisant dans le système cubique à faces centrées avec $a = 4,04 \text{ \AA}$, le réseau réciproque est cubique centré, de maille $|\mathbf{A}| = 49,38.10^6 \text{ cm.}^{-1}$.

Nous ferons souvent intervenir les premières, deuxièmes, ... zones correspondant aux nœuds du réseau réciproque. Rappelons qu'une première zone est définie comme étant le solide centré sur chaque nœud, de volume égal au volume de la maille du réseau réciproque (c'est-à-dire à l'inverse du volume de la maille *véritable* du réseau primitif) et limité par les plans médiateurs des droites joignant le nœud considéré à ses plus proches voisins.

Une deuxième zone est un volume homothétique de la première, centré également sur le nœud, de volume huit fois plus grand, et ainsi de suite.

Dans le cas de l'aluminium, le réseau réciproque étant cubique centré, les différentes zones sont des cuboctaèdres

(fig. 9), dont il est facile de calculer les dimensions.

Deux premières zones correspondant à des nœuds de même parité se touchent par une face p (100) et la demi-distance des centres vaut : $D = 24,69.10^6 \text{ cm.}^{-1}$. Deux premières zones correspondant à des nœuds de parité différente se touchent par une face a^1 (111), la demi-distance des centres étant $D' = 21,38.10^6 \text{ cm.}^{-1}$.

Si a représente l'arête de la maille cubique à faces centrées de l'aluminium, le volume de la maille *élémentaire* est $v = \frac{a^3}{4}$, et le volume d'une première zone est

$$\frac{4}{a^3} = 6,06.10^{22} \text{ cm.}^{-3}.$$

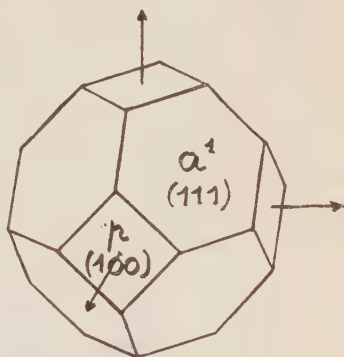


FIG. 9. — Première zone du système cubique à faces centrées.

Une sphère ayant même volume aurait pour rayon $R_1 = 24,37.10^6 \text{ cm.}^{-1}$. Elle passerait à l'intérieur des faces $p(100)$ et à l'extérieur des faces a^1 .

On représente facilement les résultats de diffusion dans le réseau réciproque.

Supposons le faisceau incident parallèle, ayant comme direction celle du rayon moyen issu du monochromateur. Supposons également le faisceau diffusé parallèle, sa direction étant celle du rayon moyen diffusé entrant dans la chambre d'ionisation.

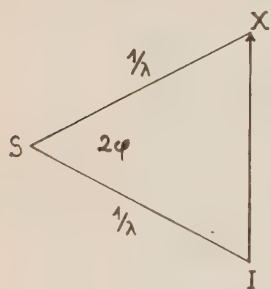


FIG. 10. — Définition du vecteur de diffusion X : 2φ angle de diffusion, SI rayon incident, SX rayon diffusé.

Enfin soit λ la longueur d'onde de la radiation utilisée.

En portant dans l'espace réciproque un vecteur SI parallèle aux rayons incidents, de longueur $1/\lambda$ et tel que son extrémité coïncide avec l'origine du réseau réciproque (fig. 10), un vecteur SX , parallèle aux rayons diffusés, également de longueur $1/\lambda$, on retrouve en $\widehat{SI, SX}$ l'angle 2φ de diffusion, et le module du vecteur IX , différence des deux premiers, que nous appellerons le *vecteur de diffusion*, est donné par :

$$|X| = 2\lambda^{-1} \sin \varphi.$$

Le point X est appelé le *pôle de diffusion*.

On sait que dans ces conditions une réflexion sélective de Bragg prend lieu chaque fois que le pôle X coïncide avec un des nœuds M du réseau réciproque.

Notre étude est relative à la diffusion en dehors de ces directions de réflexions sélectives de Bragg, c'est-à-dire pour des pôles distincts des nœuds M .

Remarque.

Dans certaines photométries, le pôle de diffusion, distinct d'un nœud du réseau réciproque pour la radiation λ utilisée, coïncide avec l'un des nœuds du réseau réciproque de l'harmonique 2. Une proportion, même infime, de ce dernier dans le faisceau incident donne alors lieu à une réflexion sélective qui peut grandement altérer le sens de la mesure.

Aussi, pour ces positions, nous avons très fortement diminué la tension appliquée au tube afin de supprimer complètement l'excitation de cet harmonique.

4° Résultats.

a. Pôle de diffusion placé sur l'axe $[001]$ du réseau réciproque :

Les positions du porte-cristal et de la chambre ont été prises de telle manière que le pôle de diffusion se déplace sur l'axe $[001]$ du réseau réciproque, depuis le nœud 002 jusqu'au nœud 006 (fig. 11), c'est-à-dire pour des valeurs du vecteur de diffusion allant de $49,38.10^6 \text{ cm.}^{-1}$ (002) à $148,14.10^6 \text{ cm.}^{-1}$ (006).

Les résultats sont portés dans le tableau général (cf. p. 251), la 1^{re} colonne donnant la valeur du vecteur $\mathbf{X} = \mathbf{IX}$, la seconde, celle du vecteur $\mathbf{S} = \mathbf{MX}$, dont nous verrons l'intérêt plus tard et la troisième P_{gm} .

Ils sont également portés sur la courbe de la figure 12.

Les droites verticales d'abscisse

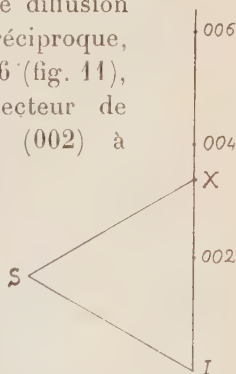


FIG. 11. — Position du vecteur de diffusion pour les mesures du pouvoir diffusant sur l'axe $[001]$ du réseau réciproque.

$49,38.10^6 \text{ cm}^{-1}$, $98,76.10^6 \text{ cm}^{-1}$, et $148,14.10^6 \text{ cm}^{-1}$ représentent respectivement les valeurs des vecteurs $\mathbf{X} = \mathbf{IM}$ pour les différents nœuds 002, 004 et 006.

Les points marqués sur cette courbe représentent la

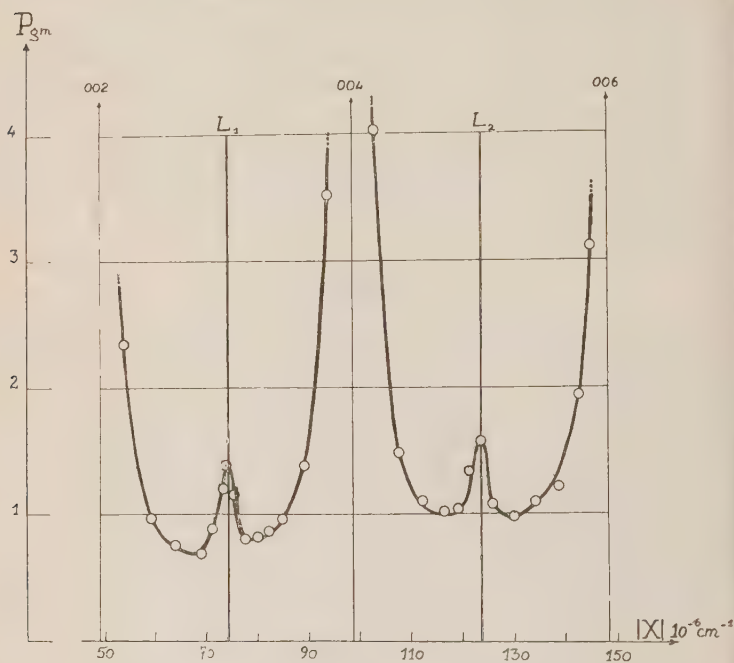


FIG. 12. — Variation du pouvoir diffusant global moyen P_{gm} suivant l'axe $[001]$ du réseau réciproque. L_1 limite des zones 002-004, L_2 limite des zones 004-006.

moyenne de plusieurs observations effectuées sur les monocristaux qui se prêtaient à ces mesures.

On remarquera les caractéristiques suivantes : décroissance très rapide dès que le pôle de diffusion s'écarte légèrement d'un nœud \mathbf{M} du réseau réciproque.

Existence de « pics » du pouvoir diffusant global moyen au passage d'une zone à la suivante.

Ceux-ci ne sont pas dus à une réflexion sélective de l'harmonique 2, car pour ces positions, comme l'indique la remarque précédente, le régime du tube a été modifié pour éviter la présence de celui-ci

On remarquera également que pour de nombreuses valeurs du vecteur \mathbf{X} le pouvoir diffusant global moyen est inférieur à 1, les électrons du cristal diffusent donc moins que des électrons libres dans les mêmes conditions.

Ceci ne doit pas nous étonner; si l'effet Compton était nul, ainsi que l'agitation thermique, les atomes étant au repos dans leurs positions moyennes, la diffusion en dehors des directions de réflexions sélectives de Bragg serait nulle, ainsi que P_{gm} .

b) Pôle de diffusion se déplaçant sur la droite joignant le nœud 004 aux nœuds 024 et $0\bar{2}4$.

La figure 13 indique les positions que prend le pôle de diffusion. Les résultats sont portés dans le tableau général IIA (cf. p. 252), les deux premières colonnes intitulées \mathbf{X} et \mathbf{S} ayant les mêmes significations que précédemment, les troisième et sixième, correspondent à P_{gm} dans deux positions symétriques par rapport au nœud 004, l'indication $D - D_0 > 0$ se rapportant au cas où la différence des positions du porte-cristal pour la diffusion envisagée (D) et pour

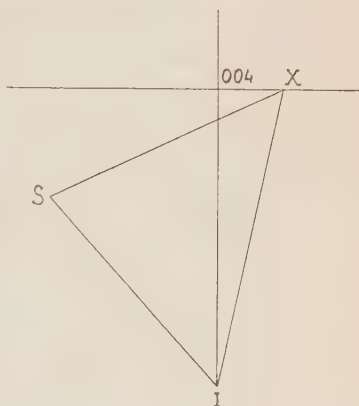


FIG. 13. — Position du vecteur de diffusion pour les mesures du pouvoir diffusant sur l'axe 004-024 du réseau réciproque.

la position de réflexion sélective (D_0) est positive (point X à gauche de M), l'indication $D - D_0 < 0$ au cas contraire.

Il ne faut pas s'étonner des différences que ces valeurs présentent, car d'autres corrections interviendront par la suite, différentes pour les deux séries de mesures, avant de donner le pouvoir diffusant vrai qui doit, par raison de symétrie, être le même pour les deux positions symétriques.

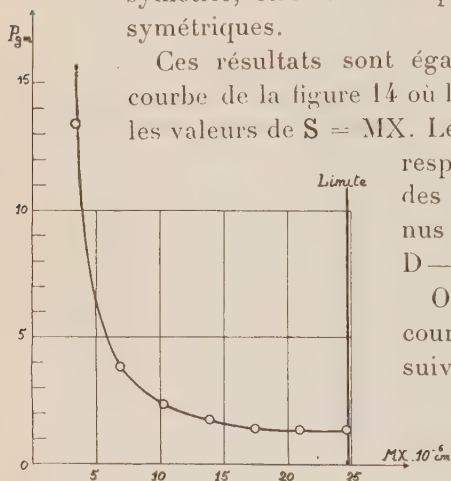


FIG. 14. — Variation du pouvoir diffusant global moyen P_{gm} suivant l'axe 004-024 du réseau réciproque. La limite de la zone se place à $MX = 24, 69 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$.

Ces résultats sont également portés sur la courbe de la figure 14 où l'on a porté en abscisse les valeurs de $S = MX$. Les points marqués correspondent à la moyenne des deux nombres obtenus pour $D - D_0 > 0$ et $D - D_0 < 0$.

On remarquera sur cette courbe les caractéristiques suivantes :

Valeurs du pouvoir diffusant beaucoup plus fortes que dans le cas précédent, celui-ci ne descendant jamais au-dessous de 1, même à la limite de la zone.

Décroissance moins rapide quand le point X s'écarte du nœud 004. Décroissance continue jusqu'à la limite de la zone, sans présence de « pic » au passage de celle-ci.

Nous ne tirerons les conclusions de ces mesures qu'après en avoir déduit des renseignements sur la propagation des ondes acoustiques qui donnent naissance à cette diffusion.

c) Pôle de diffusion occupant différentes positions dans la zone 004.

Nous avons effectué différentes mesures dans la zone 004, principalement dans le plan (100). Ces mesures nous

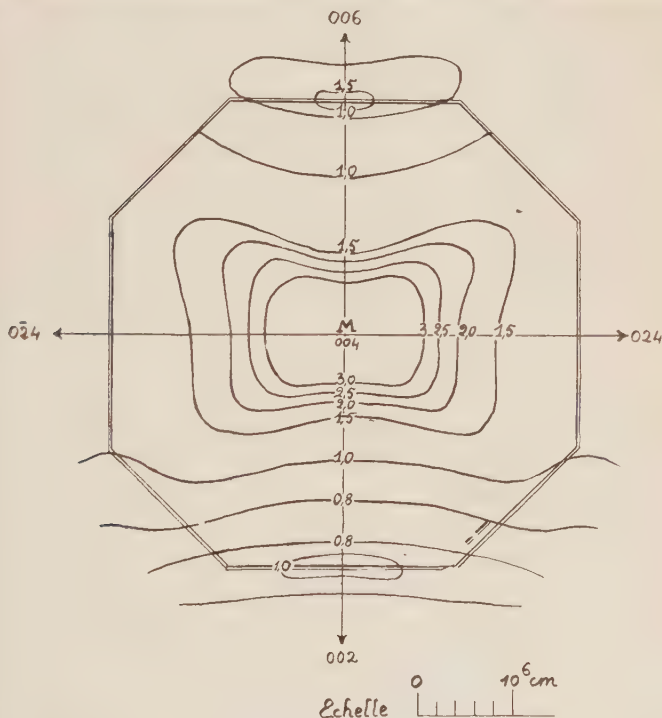


FIG. 15. — Surfaces d'isodiffusion pour le nœud 004. Intersection par le plan [100]. On a marqué la limite de la zone qui se projette dans ce plan suivant un octogone.

ont permis d'établir les courbes d'isodiffusion qui sont représentées dans la figure 15. La limite de la zone, qui est dans ce plan un octogone, section du cuboctaèdre par un plan (100), y est représentée.

Ces mesures nous serviront à calculer différents termes

correctifs (correction de domaine de divergence, p. 171) et ont été faites sur différents échantillons cristallins.

Par suite de la complexité rapidement croissante des calculs que nous développons plus loin, dès que l'on s'adresse à des mesures correspondant à des points X n'occupant plus des positions très symétriques, nous ne nous en servons pas par la suite.

Ces mesures n'ont donc pas été faites avec une précision comparable à celle des mesures précédentes. Il ne faut donc considérer ces courbes d'isodiffusion que comme des indications donnant l'allure du phénomène.

Seuls les points sur les deux axes quaternaires passant par le nœud 004, qui représentent les deux séries de mesures que nous avons précédemment exposées ont été établis avec le maximum de précision.

On remarquera néanmoins l'allure « en ailes de papillon » de ces courbes, intersections des surfaces d'isodiffusion avec le plan de la figure, et la présence des pics aux limites de la zone, sur l'axe (001) du réseau réciproque.

Il est difficile de relier ces courbes aux formes et aux intensités des taches diffuses d'agitation thermique, enregistrées sur les clichés de rayons X en rayonnement monochromatique pour une position fixe du cristal et abondamment étudiées ces dernières années (4). C'est qu'en effet celles-ci sont déterminées par les intersections des surfaces d'isodiffusion relative aux différents nœuds avec la *sphère de réflexion*, ces nœuds se trouvant à des distances variables de cette dernière, alors que nos courbes représentent les intersections de ces surfaces d'isodiffusion avec le *plan 100*.

Il faut bien remarquer que *ces courbes d'isodiffusion se rapportent au pouvoir diffusant global moyen, c'est-à-dire qu'il y intervient, entre autre, l'effet Compton et les différents termes d'agitation thermique* ; ceci explique l'absence de certains éléments de symétrie qu'on serait en droit d'y attendre.

TROISIÈME PARTIE

LES DIFFÉRENTES CORRECTIONS

Avant de pouvoir appliquer les résultats de la théorie de Laval aux nombres que nous avons obtenus, il est indispensable de faire intervenir un certain nombre de corrections qui sont :

- La correction due au domaine de divergence.
- La correction d'effet Compton.
- Les corrections dues aux termes supérieurs d'agitation thermique.

1° Correction de divergence.

Nos faisceaux, tant incidents que diffusés, ne sont pas parallèles. Il en résulte que nos nombres représentent des nombres moyens qu'il convient de corriger par une étude poussée des conditions géométriques dans lesquelles nos mesures ont été effectuées.

ÉTUDE GÉOMÉTRIQUE DES FAISCEAUX.

a) *Faisceau incident.*

Divergence horizontale.

On enregistre le courant obtenu en fonction de la position angulaire de la chambre d'ionisation autour de l'axe c du spectromètre, pour une fente d'entrée f_4 extrêmement fine ($1/100$ mm.). On obtient ainsi la courbe de la figure 16 qui représente la répartition horizontale de l'énergie dans le faisceau incident. L'échelle des ordonnées a été prise de

telle manière que l'intensité maximum ait toujours la valeur de 100.

Le domaine angulaire dans lequel s'étend cette courbe ne dépasse pas $50'$, soit $0,015$ radians. Ceci correspond à

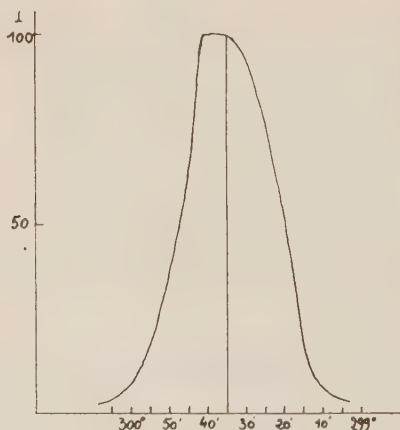


FIG. 16. — Répartition énergétique du faisceau incident en largeur.
I, courant d'ionisation en unités arbitraires.

une fente d'entrée f_4 susceptible d'accepter tout le faisceau incident, de largeur :

$$f_4 = 0,015 \times 123 = 1,85 \text{ mm.}$$

Le faisceau étant défini par les deux fentes f_1 (largeur $0,50$ mm.) et f_4 ($1,85$ mm.) distantes l'une de l'autre de l'autre de 209 mm. la divergence horizontale $2\alpha_0$ est égale à :

$$2\alpha_0 = 1,12 \cdot 10^{-2} \text{ rad} = 37'.$$

Divergence verticale.

La chambre ayant une position fixe, dans l'alignement du faisceau incident, on répète avec une fente en hauteur

f_3 , de 4/100 de mm. d'ouverture, la même opération, enregistrant le courant d'ionisation pour les différentes positions en hauteur de cette fente.

La courbe obtenue (fig. 17) donne la répartition verticale de l'énergie du faisceau incident.

L'amplitude du déplacement que l'on peut donner à cette fente pour lui faire balayer tout le faisceau est de 4,25 mm.

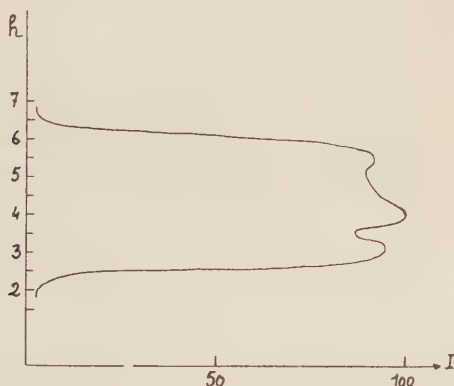


FIG. 17. — Répartition énergétique du faisceau incident en hauteur. I courant d'ionisation en unités arbitraires. En ordonnées h, hauteur de la fente de la chambre d'ionisation.

Des photographies prises en divers points du faisceau incident montrent que la divergence en hauteur de celui-ci est beaucoup plus faible que celle que l'on pourrait calculer en supposant qu'entre les deux fentes f'_2 (hauteur 2,6 mm.) et f_3 (hauteur 4,25 mm.) limitant le faisceau et situées à 134 mm. l'une de l'autre, les rayons peuvent prendre toutes les inclinaisons possibles. Au contraire la mesure des traces du faisceau sur les différentes photographies montre que leur accroissement de hauteur est quasi linéaire en fonction de la distance à la fente f'_2 .

Nous prendrons donc comme divergence verticale la quantité :

$$2\gamma_0 = \frac{4,25 - 2,60}{134} = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ rad} = 41'.$$

En résumé le faisceau incident peut, en première approximation, être considéré comme s'appuyant sur deux droites focales φ_1 et φ_2 (fig. 18) dont les positions par rapport à l'axe

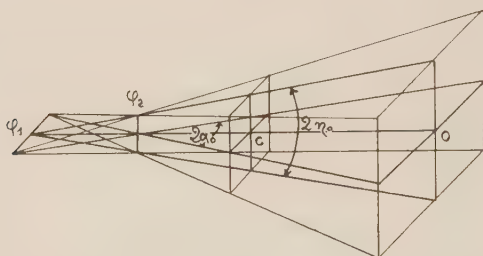


FIG. 18. — Représentation du faisceau incident s'appuyant sur deux droites focales φ_1 et φ_2 . $2\alpha_0$ divergence en largeur, $2\gamma_0$ divergence en hauteur.

du spectromètre, déduites des divergences précédemment calculées, sont les suivantes ⁽¹⁾ :

$$\varphi_1 c = 238 \text{ mm.}, \quad \varphi_2 c = 42 \text{ mm.}$$

Grâce à cette hypothèse, tout rayon incident peut être défini de manière univoque par ses deux coordonnées angulaires α et γ par rapport au rayon moyen.

(1) Si la tache de l'anticathode avait été parfaitement ponctuelle, on aurait eu, pour le monochromateur employé, les positions théoriques suivantes pour les focales :

$$\begin{aligned} \varphi'_1 c &= C \sin \theta (1/\cos 2\theta + 1) + f'_2 c = 278,9 \text{ mm.} \\ \varphi'_2 c &= f_2 c = 26 \text{ mm.} \end{aligned}$$

b) *Faisceau diffusé.*

Plaçons-nous dans le cas d'une photométrie quelconque. Soit a l'angle d'arrivée et b l'angle de départ pour les rayons moyens incidents et diffusés.

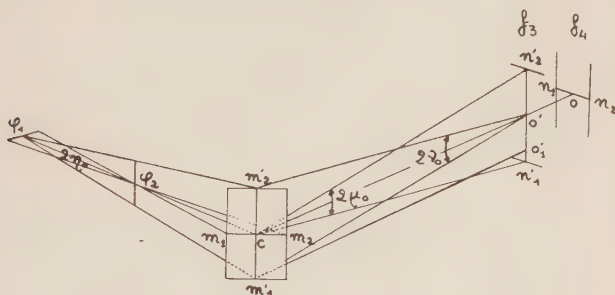


FIG. 19. — Définitions géométriques des divergences en hauteur des faisceaux diffusés. f_3 fente en hauteur, f_4 fente en largeur de la chambre d'ionisation.

La trace du faisceau incident sur la face cristalline est, au second ordre près, un rectangle de hauteur m'_1, m'_2 , et de largeur m_1, m_2 (fig. 19).

Divergence horizontale (fig. 20).

Soit n_1, n_2 la largeur de la fente f_4 , centrée sur o , placée devant la chambre d'ionisation.

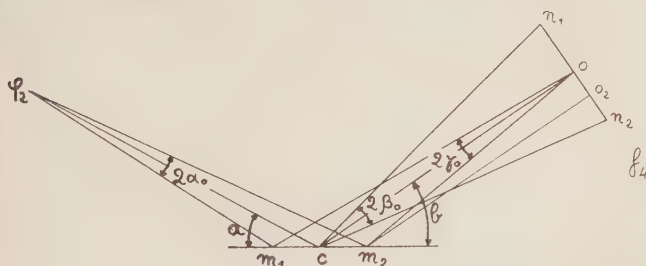


FIG. 20. — Définitions géométriques des divergences horizontales des faisceaux diffusés. c axe de rotation du spectromètre.

Nous appellerons $2\beta_0$ l'angle sous lequel on voit de c la largeur $n_1 n_2$. Pour les différents points du segment $m_1 m_2$ les angles 2β varient entre deux extrêmes $2\beta_1$, pour m_1 et $2\beta_2$ pour m_2 .

Appelons de même $2\gamma_0$ l'angle sous lequel on voit, du centre o de la fente f_4 la largeur $m_1 m_2$ de la trace du faisceau incident sur le cristal.

Ici encore les angles 2γ s'étagèrent entre les deux valeurs extrêmes $2\gamma_1$ pour n_1 et $2\gamma_2$ pour n_2 .

On trouve immédiatement :

$$2\gamma_0 = 2\alpha_0 \frac{\varphi_1 c}{c o} \frac{\sin b}{\sin a} \quad (4)$$

$$2\gamma_1 = 2\gamma_0 \frac{\sin(b + \beta_0) \cos \beta_0}{\sin b}$$

$$2\gamma_2 = 2\gamma_0 \frac{\sin(b - \beta_0) \cos \beta_0}{\sin b}.$$

Comme $2\beta_0$ est toujours inférieur à 2° et que b ne descend jamais au-dessous de 10° , on trouve au maximum $\frac{\Delta\gamma}{\gamma} = 10\%$ et, ce qui nous intéresse le plus, $\gamma_1 + \gamma_2 = 2\gamma_0 \cos^2 \beta_0$, c'est-à-dire ne diffère de la valeur moyenne $2\gamma_0$ que par un infiniment petit du second ordre.

On trouverait de même facilement :

$$2\beta_0 = \frac{n_1 n_2}{c o} \quad (5)$$

$$2\beta_1 = 2\beta_0 \frac{\cos \gamma}{1 + \gamma_0 \cos(b - \gamma_0)}$$

$$2\beta_2 = 2\beta_0 \frac{\cos \gamma}{1 - \gamma_0 \cos(b + \gamma_0)}.$$

Ici encore, les angles a et b ne descendant pas au-dessous de certaines limites, on trouve que dans les cas les plus défavorables on peut assimiler β_1 et β_2 à β_0 à $1,5 \cdot 10^{-2}$ près.

Nous utilisons dans toutes nos photométries une fente f_4 de largeur 4 mm. La distance co valant 123 mm., ceci donne :

$$2\beta_0 = 3,95 \cdot 10^{-2} \text{ rad} = 1^{\circ}52'.$$

Quant à la valeur de γ_0 , elle dépend du rapport $\sin b / \sin a$.

Divergence verticale (fig. 19).

Soit $n'_1 n'_2$ la hauteur de la fente f_3 centrée sur o' . Nous appellerons $2\gamma_0$ l'angle sous lequel on voit de c cette hauteur $n'_1 n'_2$.

Nous appellerons $2\gamma_0$ l'angle sous lequel on voit, du centre o' , de la fente f_3 , la hauteur $m'_1 m'_2$ de la trace du faisceau incident sur le cristal.

Ici encore il y aurait lieu de distinguer les valeurs des divergences extrêmes correspondant aux points m'_1 , m'_2 , n'_1 et n'_2 . Cependant, comme on peut assimiler au second ordre près les segments $m'_1 m'_2$ et $n'_1 n'_2$ avec les arcs de cercle capables des segments $n'_1 n'_2$ et $m'_1 m'_2$, on peut confondre avec la même approximation les divergences extrêmes avec la valeur de la divergence moyenne qui leur correspond.

On tire immédiatement :

$$m'_1 m'_2 = 2\gamma_0 \cdot \varphi_1 c. \qquad 2\gamma_0 = 2\gamma_0 \frac{\varphi_1 c}{c o'}.$$

Ce qui, avec les valeurs précédemment trouvées pour $2\gamma_0$, $\varphi_1 c$ et co' , donne :

$$2\gamma_0 = 2,70 \cdot 10^{-2} = 1^{\circ}30'$$

$$2\gamma_0 = 4,62 \cdot 10^{-2} = 2^{\circ}34'.$$

C'est cette dernière divergence qui est la plus importante et limite le plus le pouvoir séparateur de notre photomètre. Il est cependant difficile de réduire beaucoup plus la hauteur du faisceau incident, les intensités diffusées devenant alors trop faibles pour être mesurées avec précision.

B. CONSTRUCTION DU DOMAINE DE DIVERGENCE.

Pour une photométrie donnée, et par suite de la divergence des faisceaux incidents et diffusés, il existe une infinité de pôles de diffusion, chacun faisant intervenir un rayon incident et un rayon diffusé.

Ces différents pôles se répartissent, dans l'espace réciproque autour d'un point moyen X_0 dans un volume que nous appellerons le domaine de divergence.

Pour éviter les confusions, nous affecterons les différents points de l'espace réel de petites lettres, alors que les points de l'espace réciproque seront désignés par des lettres majuscules.

a) *Section du domaine de divergence par le plan d'incidence moyen (fig. 21).*

Le plan d'incidence moyen est le plan horizontal contenant le rayon incident moyen.

Les rayons incidents contenus dans ce plan proviennent tous du point z_2 , trace de la focale z_2 sur ce plan (fig. 19).

Dans le réseau réciproque, les différents points source S correspondant à ces incidents, se placeront sur un petit arc de cercle de centre I , de rayon $1/\lambda$, et de longueur $S_1, S_2 = 2x_0/\lambda$.

L'angle $2\alpha_0$ étant petit, nous assimilerons cet arc de cercle à une petite droite, perpendiculaire au rayon moyen $S_0 I$.

Le rayon diffusé moyen co , entrant au centre de la fente f_1 , sera représenté dans le réseau réciproque par le vecteur $S_0 X_0^0$, de longueur $1/\lambda$ et faisant l'angle $2\varphi_0$ avec $S_0 I$.

Les autres diffusés correspondant à cet incident $S_0 I$ se placeront de part et d'autre de ce rayon $S_0 X_0^0$, dans un

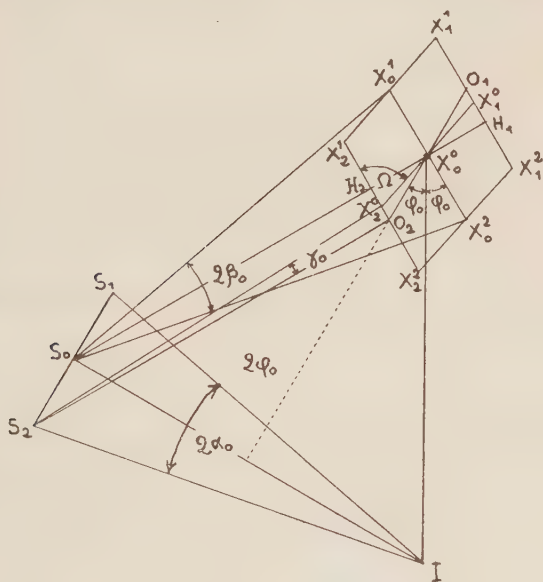


FIG. 21. — Section du domaine de divergence par le plan d'incidence moyen. $S_1 S_2$ section de la surface source par le plan d'incidence moyen. I origine du réseau réciproque.

angle $2\beta_0$, suivant un arc de cercle (assimilé à une petite droite) $X_0^1 X_0^2$ de longueur $2\beta_0/\lambda$.

Dans le réseau réciproque les points X sont affectés d'un indice inférieur qui caractérise le point source dont ils proviennent (ici S_0) et d'un indice supérieur qui correspond au point de la fente de la chambre d'ionisation qu'ils atteignent.

On peut construire également les points X qui correspondent aux autres points source S.

C'est ainsi que les diffusés correspondant au point source S_2 se placeront sur une petite droite $X_2^1 X_2^2$ de longueur $2 \beta_2 / \lambda$. Si $S_2 O_2$ représente le diffusé parallèle au rayon moyen $S_0 X_0^0$ il correspond dans l'espace vrai au diffusé $m_2 n_2$ (fig. 20). Pour le ramener au centre de la chambre il faut lui faire subir une rotation de γ_0 obtenant ainsi $S_2 X_2^0$, milieu de $X_2^1 X_2^2$.

Et de même pour les diffusés provenant de S_1 .

D'après ce que nous avons vu, on peut assimiler les angles $2 \beta_1$ et $2 \beta_2$ à $2 \beta_0$, si bien que les différents points X se répartissent dans un parallélogramme $X_1^1 X_1^2 X_2^1 X_2^2$, centré sur X_0^0 .

On calcule facilement les dimensions caractéristiques de ce parallélogramme :

$$\left. \begin{aligned} O_1 O_2 \text{ parallèle à } S_1 S_2 &= 2 \alpha_0 / \lambda \\ \text{Hauteur } H_1 H_2 &= 2 (\alpha_0 / \lambda) \sin 2 \varphi_0 \\ \text{Aire } \mathcal{A} &= 4 (\alpha_0 \beta_0 / \lambda^2) \sin 2 \varphi_0 \\ \text{Angle } \Omega \text{ défini par la relation : } \operatorname{tg} \Omega &= \frac{\alpha_0 \sin 2 \varphi_0}{\alpha_0 \cos 2 \varphi_0 - \gamma_0} \end{aligned} \right\} (6)$$

La figure 21 fait en outre ressortir certaines conséquences géométriques de notre construction. On retrouve notamment l'angle $2 \varphi_0$ entre les directions $O_1 O_2$ et $X_0^1 X_0^2$, la bissectrice étant la droite $I X_0^0$.

b) Hauteur du domaine de divergence.

Considérons maintenant les rayons incidents dans le plan vertical moyen passant par le rayon moyen.

Dans l'espace vrai, les incidents proviennent du point φ_1 .

intersection de la focale φ_1 avec ce plan vertical moyen (fig. 19).

Dans l'espace réciproque les points sources se répartiront sur une petite droite $S'_1 S'_2$ (fig. 22) de centre S_0 et de hauteur $2\tau_0/\lambda$.

Nous allons déterminer la demi-hauteur du domaine de

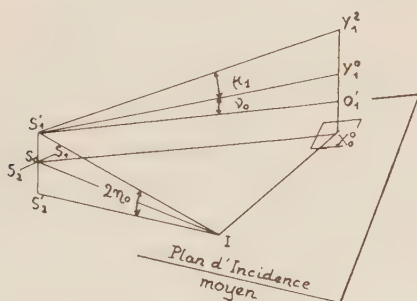


FIG. 22. — Hauteur du domaine de divergence.

divergence en construisant le rayon extrême qui peut pénétrer dans la chambre.

Le rayon incident extrême $\varphi_1 m'_1$ (fig. 19) correspond dans le réseau réciproque au rayon $S'_1 I$.

Le rayon $m'_1 o'_1$, diffusé à partir du point m' parallèlement au rayon moyen co' correspond au rayon $S'_1 O'_1$. Pour le ramener au centre de la fente de la chambre, il faut lui faire subir une rotation de ν_0 , l'amenant ainsi en Y_1^0 . Enfin le rayon extrême qui pourra pénétrer dans la fente sera le rayon $S'_1 Y_1^2$ faisant l'angle μ_1 avec $S'_1 Y_1^0$.

La demi-hauteur du domaine de divergence, $X_0^0 Y_1^2$ est donc :

$$X_0^0 Y_1^2 = \frac{1}{\lambda} (\tau_0 + \nu_0 + \mu_1) = \frac{1}{\lambda} (\tau_0 + \nu_0 + \mu_0). \quad (7)$$

Nous assimilerons ici encore, dans un but de simplification, l'angle μ_1 avec μ_0 .

Avec les valeurs précédemment trouvées pour η_0 , ν_0 et μ_0 on voit que $\eta_0 + \nu_0 + \mu_0 = 4,27.10^{-2}$, soit $2^{\circ}26'$. On peut donc bien assimiler les différents arcs de cercle $X_0^o O_1'$, $O_1' Y_1^a$ et $Y_1^o Y_1^2$ avec une droite $X_0^o Y_1^2$ de hauteur $\mathcal{H} = \frac{1}{\lambda} (\eta_0 + \nu_0 + \mu_0) = 6,02.10^6 \text{ cm.}^{-1}$ perpendiculaire au plan d'incidence moyen.

On peut enfin supposer sans erreur notable que les divergences horizontales pour les différents plans de diffusion sont les mêmes que pour le plan moyen, ce qui a pour effet de donner comme domaine de divergence un parallépipède ayant comme section droite la section précédemment calculée, comme demi-hauteur $X_0^o Y_1^2$ et dont le volume est :

$$\mathcal{V} = \frac{8 \alpha_0 \beta_0}{\lambda^3} (\eta_0 + \nu_0 + \mu_0) \cdot \sin 2 \varphi_0. \quad (8)$$

C. SURFACE SOURCE DU RÉSEAU RÉCIPROQUE.

SA TOPOGRAPHIE ÉNERGÉTIQUE.

Si à partir du point I, origine du réseau réciproque nous menons des vecteurs IS, de longueur $1/\lambda$ parallèlement aux différents rayons incidents, les points S, que nous appellerons les *points sources*, vont se placer sur une portion de sphère, qu'on peut assimiler au plan tangent en S_0 à l'intérieur d'un parallélogramme ayant comme largeur $2 \alpha_0/\lambda$ et comme hauteur $2 \eta_0/\lambda$.

Cependant l'énergie transportée par un faisceau incident élémentaire provenant d'un point S de cette surface source et d'ouverture $d\alpha$ et $d\eta$ varie.

Elle dépend de la répartition en largeur et en hauteur de l'énergie du faisceau incident.

Nous avons atteint celle-ci expérimentalement en traçant des courbes telles que les courbes des figures 16 et 17.

Il est facile de transformer les abscisses (fig. 16) ou les ordonnées (fig. 17) de telle manière que les nouvelles courbes obtenues représentent la répartition énergétique du faisceau en fonction soit de la divergence horizontale α

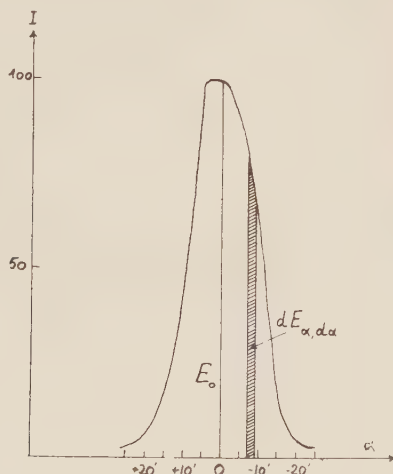


FIG. 23. — Répartition énergétique du faisceau incident en fonction de la divergence horizontale α .

(fig. 23) soit de la divergence verticale η (fig. 24), du rayon considéré.

Dans ces deux cas, et à un facteur près, l'aire limitée par ces courbes représente l'énergie totale transportée par le faisceau incident tout entier.

A partir de ces deux courbes, on peut calculer, à une constante près, l'énergie transportée par un faisceau élémentaire dont les coordonnées angulaires par rapport au rayon moyen, sont α et η et dont l'ouverture est $d\alpha$ et $d\eta$

En effet sur la courbe de la figure 23, pour une position angulaire α et une ouverture $d\alpha$, l'énergie transportée par le pinceau plan est proportionnelle à l'aire hachurée $dE_{(\alpha, d\alpha)}$.

En admettant, ce qui est légitime et vérifié par l'expérience, que la répartition énergétique en hauteur de tels pinceaux ne dépende pas de leur coordonnée α et soit la même que celle donnée par la courbe de la figure 24, il suffit de réduire les abscisses de cette dernière jusqu'à ce que

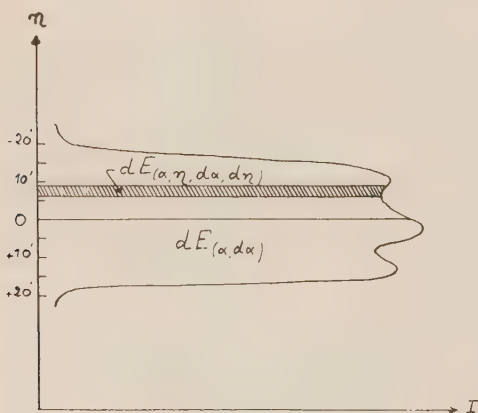


FIG. 24. — Répartition énergétique du faisceau incident en fonction de la divergence verticale η .

l'aire qu'elle délimite soit égale à l'aire $dE_{\alpha, d\alpha}$ correspondant au pinceau. Il est alors facile de mesurer graphiquement l'aire correspondant à un faisceau élémentaire de coordonnées α et η d'ouverture $d\alpha$ et $d\eta$, soit $dE_{(\alpha, \eta, d\alpha, d\eta)}$.

Nous avons fait ce calcul en divisant la surface source en 340 petits rectangles, correspondant à des divergences

$$d\alpha = 2\alpha_0/20 = 5,6 \cdot 10^{-4} = 1'52''$$

$$d\eta = 2\eta_0/17 = 7,23 \cdot 10^{-4} = 2'14''.$$

Pour faire disparaître le coefficient de proportionnalité avec lequel étaient construites nos courbes, nous avons calculé, pour chaque surface source élémentaire, non la quantité $dE_{(\alpha, d\tau_1, d\alpha, d\tau_1)}$, mais le rapport $dE_{(\alpha, \tau_1, d\alpha, d\tau_1)}/E_0$, E_0 représentant l'énergie totale transportée par le faisceau incident.

Soit W_i le nombre correspondant à la i ème surface source, il est évident que l'on doit avoir :

$$\sum_{i=0}^{340} W_i = 1.$$

D. DÉTERMINATION DES POINTS SOURCES
CORRESPONDANT A UN PÔLE X
DONNÉ DANS LE DOMAINE DE DIVERGENCE.

Soit dans le domaine de divergence correspondant à une photométrie donnée un pôle X quelconque, extrémité d'un vecteur de diffusion, et défini par ses trois coordonnées sphériques :

- $|X|$ = longueur du vecteur IX ;
- ω = angle de la projection IX' de IX sur le plan d'incidence moyen avec IX_0° ;
- ψ = angle de IX avec IX'.

Ces deux angles ω et ψ sont orientés. Nous compterons ω positivement à partir de IX_0° dans le sens trigonométrique, et ψ positivement pour les points X' situés au-dessus du plan d'incidence moyen (fig. 25).

D'après la définition même du vecteur de diffusion, les seuls rayons diffusés pouvant aboutir au point X ne peuvent provenir que d'une droite $T'_1 T'_2$, intersection de la surface source avec le plan médiateur de IX.

Remarquons tout de suite que si les points source correspondant au pôle X se trouvent sur cette droite $T'_1 T'_2$, tous les points de cette droite ne jouissent pas de cette propriété. Il existe une condition restrictive que nous étudierons plus loin et qui provient des dimensions de la fente de la chambre d'ionisation.

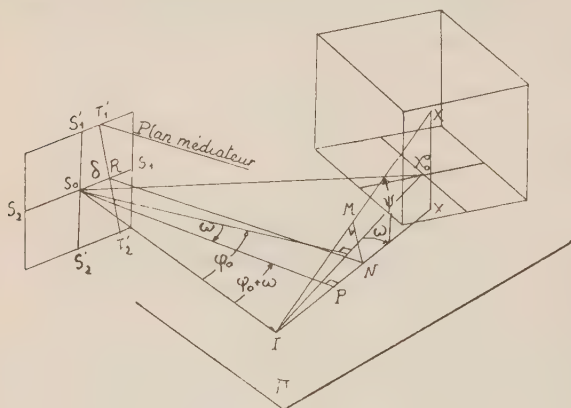


FIG. 25. — Détermination des points sources correspondant à un pôle de diffusion X donné dans le domaine de divergence. S_1, S_2, S_1', S_2' surface source. T'_1, T'_2 droite sur laquelle doivent se trouver les points sources contribuant à la diffusion au pôle X.

L'angle 2φ de diffusion de tous ces couples incidents diffusés aboutissant au point X est donné par la relation :

$$\sin \varphi = \frac{\lambda}{2} |\mathbf{X}|.$$

Pour construire cette droite $T'_1 T'_2$ qui coupe l'axe $S_1 S_2$ de la surface source en R, nous allons chercher la valeur de $\overline{S_0 R}$ ainsi que l'angle δ de $T'_1 T'_2$ avec $S_0 R$.

Par des raisonnements très simples de géométrie, on trouve :

$$\overline{S_0 R} = \frac{1}{\lambda} \frac{\frac{\sin \varphi}{\cos \psi} - \sin(\varphi_0 + \omega)}{\cos(\varphi_0 + \omega)}. \quad (9)$$

Le sens positif choisi étant celui de S_0 vers S_1 , et l'angle $2\varphi_0$ correspondant au vecteur moyen IX_0 .

Et de même :

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\cos(\varphi_0 + \omega)}{\operatorname{tg} \psi}. \quad (10)$$

Remarque.

Dans nos photométries, $|X|$ ne descend jamais au-dessous de $49,38.10^6 \text{ cm.}^{-1}$ (nœud 002). La demi-hauteur du domaine de divergence étant de $6,02.10^6 \text{ cm.}^{-1}$, $\operatorname{tg} \psi$ ne dépasse jamais 0,122.

Pour cette valeur maximum de $\operatorname{tg} \psi$, φ_0 est égal à $10^\circ 04'$ (angle de Bragg de la réflexion 002) ; pour le point le plus extrême du domaine de divergence, ω est égal à $1^\circ 10'$.

Il en résulte que la valeur *minimum* de l'angle δ est 83° .

C'est là le cas le plus défavorable. Pour la plupart de nos photométries, δ oscille entre 86° et 94° . On ne fera pas d'erreur appréciable dans l'évaluation des énergies des faisceaux élémentaires correspondant au pôle X, en supposant dans tous les cas $\delta = 90^\circ$, ce qui simplifie beaucoup les calculs, et l'on construira la droite $T'_1 T'_2$ perpendiculairement à $S_1 S_2$ au point R précédemment défini.

Pour qu'un point T de la droite $T'_1 T'_2$ puisse effectivement contribuer à la diffusion au point X_0 il faut que le diffusé TX corresponde à un rayon entrant dans la chambre d'ionisation.

Dans l'espace réel, les différents incidents correspondant aux points sources de la droite $T'_1 T'_2$ viennent frapper le

cristal suivant une droite verticale $t'_1 t'_2$ (fig. 26) coupant l'axe $m_1 m_2$ en un point r tel que :

$$cr = \frac{\varphi_2 c}{\sin a} \cdot \alpha$$

α représentant l'angle du plan des incidents $T_1 T'_2$ avec le plan vertical moyen passant par $S_0 I$.

De même les diffusés issus des points de la droite $T'_1 T'_2$ et situés dans le plan vertical passant par X, atteindront,

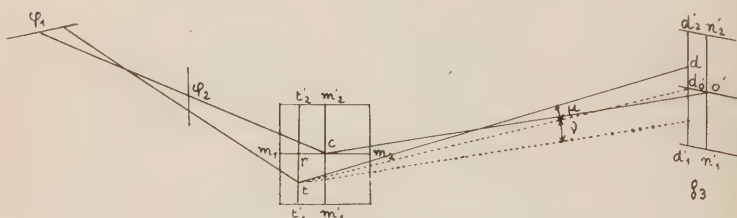


FIG. 26. — Conditions dans lesquelles un diffusé td pénètre dans la chambre d'ionisation.

dans l'espace réel, la fente f_3 suivant une droite verticale $d'_1 d'_2$ (fig. 26), coupant l'axe horizontal passant par o' en d'_0 .

Soit alors un point T donné (fig. 27) de cote η/λ , et correspondant au point t sur le cristal ; le diffusé TX correspond au diffusé td .

L'angle du rayon td avec le rayon td'_0 doit être compris entre $-\mu_0$ et $+\mu_0$ pour pouvoir entrer dans la fente f_3 .

Si nous appelons ν l'angle sous lequel on voit, de d'_0 , la hauteur rt , et μ l'angle de td avec td'_0 , on retrouve ces angles dans l'espace réciproque et l'on voit que :

$$X'X = \frac{1}{\lambda} (\eta + \nu + \mu).$$

Il est facile de relier ν à η et μ .

En effet, $\nu = \frac{rt}{rd'_o}$ et en assimilant rd'_o à co' , $\varphi_1 r$ à $\varphi_1 c$ il vient :

$$\nu = \frac{rt}{co'} = \frac{\varphi_1 c}{co'} \eta = \frac{238}{108} \eta = 2,20 \eta.$$

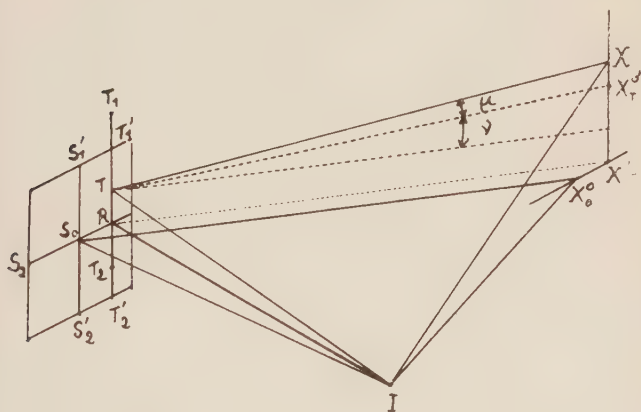


FIG. 27. — Même construction que pour la figure 26 mais dans le réseau réciproque.

D'où :

$$X'X = \frac{1}{\lambda} (3,20 \eta_1 + \mu).$$

Pour un point X donné, les points extrêmes T_1 et T_2 de la droite $T'_1 T'_2$ pouvant contribuer à la diffusion seront donc donnés par leur cotes η_1/λ et η_2/λ définies à partir de $S_1 S_2$ par :

$$X'X = \frac{1}{\lambda} (3,20 \eta_1 + \mu_0) \quad X'X = \frac{1}{\lambda} (3,20 \eta_2 - \mu_0).$$

C'est-à-dire :

Pour T_1 :

$$\eta_1/\lambda = \frac{XX' - \mu_0/\lambda}{3,20} \quad (11)$$

Pour T_2 :
$$\eta_2/\lambda = \frac{XX' + \mu_0/\lambda}{3,20} . \quad (12)$$

On ne prendra évidemment en considération *que les points* T *communs à la fois aux segments* $T_1 T_2$ *et* $T'_1 T'_2$.

E. CALCUL DU FACTEUR DE DIVERGENCE.

Une mesure globale, sans autre correction que celle de Δr , du rapport i_d/\mathcal{I}_0 de l'intensité diffusée à l'intensité globale, nous donne une valeur moyenne P_{gm} du pouvoir diffusant global moyen, valeur que nous affectons au point X_0 dans l'espace réciproque.

Les mesures effectuées pour différentes valeurs et positions du vecteur de diffusion moyen IX_0 ont permis de construire, dans l'espace réciproque, une série de surfaces d'isodiffusion moyennes.

Soit une photométrie relative à un vecteur moyen IX_0 correspondant à l'angle de diffusion $2\varphi_0$, et caractérisée dans l'espace réciproque par un domaine de divergence donné.

Divisons ce domaine de divergence en domaines élémentaires semblables au domaine total, de volume $d\mathcal{V}_i$, et suffisamment petits pour que nous puissions affecter à tous les points d'un de ces domaines élémentaires D_i les mêmes éléments, vecteurs de diffusion IX_i , angle de diffusion $2\varphi_i$, pouvoir diffusant P_{gmi} , angle d'arrivée a_i et de départ b_i , que ceux qui sont relatifs à son point moyen X_i .

Nous allons calculer la valeur d_i du courant d'ionisation diffusé par tous les couples incidents-diffusés dont les pôles de diffusion sont compris dans le volume $d\mathcal{V}_i$.

Le point X_i étant donné, il lui correspond sur la surface source les points sources T_i déterminés par les calculs précédents et s'étendant sur le segment $T_1 T'_1$ commun à la fois à $T_1 T_2$ et à $T'_1 T'_2$.

Il est facile de voir qu'une telle construction dans l'espace réciproque, à savoir infinité d'incidents $T_i I$, infinité de diffusés $T_i X_i$, mais pôle unique de diffusion X_i , correspond, dans l'espace réel à l'expérience théorique suivante :

Les rayons incidents, formant un pinceau vertical infiniment mince, proviennent d'un certain point de la focale φ_1 et viennent frapper la face cristalline suivant la droite $t_2' t_1$ dont on peut fixer la position en fonction des coordonnées angulaires α_i et η_i des points T_i (fig. 28).

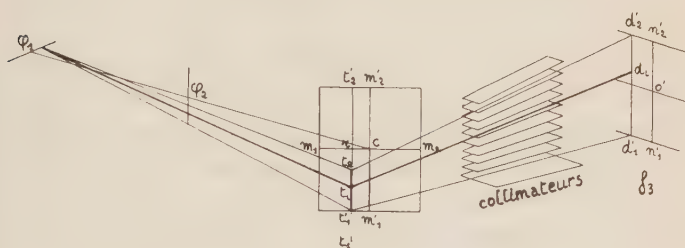


FIG. 28. — Expérience théorique correspondant dans l'espace réciproque à un seul pôle de diffusion X pour une infinité d'incidents.

Les diffusés se placeront également dans un plan vertical et viendront frapper la fente de la chambre d'ionisation f_3 suivant une droite $d_1' d_2'$ dont on peut également donner la position.

Mais à chaque point t_i du cristal ne correspondra qu'un seul diffusé $t_i d_i$ parallèle à la direction $T_i X_i$.

On peut ainsi imaginer l'interposition devant la fente de la chambre d'une série de collimateurs constitués par des lames infiniment minces, infiniment rapprochées, chacune ayant une inclinaison telle que deux lames aboutissant au point d_i ne puisse laisser passer que le rayon $t_i d_i$.

On peut calculer, en fonction des données initiales du point X_i , l'inclinaison de la lame correspondant à un point d_i .

Substituer au pôle unique X_i le domaine élémentaire $d\mathcal{P}_i$ centré sur lui, revient à affecter au pinceau incident une divergence horizontale $2d\alpha_i$, à avoir pour la fente de la chambre f_4 , limitant en largeur le faisceau diffusé et correspondant à la droite $d'_1 d'_2$, une ouverture angulaire $2d\varphi_i$ et enfin à écarter les lamelles de notre collimateur de telle manière que la divergence verticale d'un faisceau $t_i d_i$ soit $2d\mu_i$.

Le volume du domaine élémentaire D_i est alors relié à ces quantités par la relation précédemment vue :

$$d\mathcal{P}_i = 8 \frac{d\alpha_i d\beta_i d\mu_i}{\lambda^3} \sin 2\varphi_i. \quad (13)$$

Inversement, en se donnant à priori le domaine élémentaire D_i , on peut en déduire d'après les relations (6, 7, 8) les divergences $2d\alpha_i$, $2d\beta_i$ et $2d\mu_i$.

Le courant enregistré dans la chambre d'ionisation correspondant à cette expérience théorique serait, d'après (2)

$$di_i = P_{gmi} d\mathcal{S}_{(\alpha_i, \gamma_i, d\alpha_i)} \varpi_i \frac{n}{\mu} \frac{1}{1 + \frac{\sin a_i}{\sin b_i}} \cdot 4d\beta_i d\mu_i,$$

expression dans laquelle P_{gmi} représente le pouvoir global moyen relatif au pôle X_i , que l'on peut déterminer au moyen des surfaces d'isodiffusion, $d\mathcal{S}_{(\alpha_i, \gamma_i, d\alpha_i)}$ l'intensité du courant d'ionisation produit par les incidents provenant de la surface source élémentaire dS_i de largeur $2d\alpha_i/\lambda$ et de hauteur $T_1 T'_1$, ϖ_i la fraction d'énergie diffusée par un électron libre de Thomson diffusant suivant l'angle $2\varphi_i$, a_i et b_i les angles d'arrivée et de rencontre du rayon moyen de cette photométrie, $4d\beta_i d\mu_i$ représentant l'angle solide des faisceaux élémentaires diffusés.

En fait, la faible précision de nos mesures initiales nous

permet de simplifier quelque peu ce calcul en supposant que pour tout le domaine de divergence, les valeurs de ω_i , a_i et b_i conservent les mêmes valeurs que celles qu'elles prenaient pour le point moyen X_0 .

Il vient donc :

$$d i_i = K_{(X_0)} P_{gmi} d \mathcal{S}_{(\alpha_i, \gamma_i, d\alpha_i)} \quad 4 d \beta_i d \mu_i \quad (14)$$

avec

$$K_{(X_0)} = \varpi \frac{n}{\mu} \frac{1}{1 + \frac{\sin a}{\sin b}},$$

formule dans laquelle les différentes variables se ramènent finalement à des fonctions de $|\mathbf{X}|$, ω_i , ψ_i , $d|\mathbf{X}_i|$, $d\omega_i$, $d\psi_i$.

Il est plus qu'évident que si nous effectuons la somme des $d i_i$ pour les différents domaines élémentaires D_i , nous obtiendrons une valeur différente de la valeur i_d effectivement mesurée et c'est en cela que consiste justement la correction de divergence.

On se rend compte en effet, en juxtaposant sur un même graphique, le domaine de divergence relatif à une photométrie donnée et les surfaces d'isodiffusion tracées dans le réseau réciproque, surtout si l'on se trouve au voisinage d'un nœud où la variation des pouvoirs diffusants est rapide, que certains couples incidents diffusés contribueront beaucoup plus que d'autres au courant d'ionisation enregistré et que la moyenne observée, centre de gravité des différentes contributions, peut très bien ne pas correspondre avec la valeur affectée au point moyen X_0 du domaine de divergence.

Pour aller plus loin, nous sommes obligé de faire une hypothèse.

Nous supposerons que dans une petite portion de l'espace réciproque, en fait dans le domaine de divergence relatif à

une photométrie, le rapport du pouvoir diffusant global vrai en un point P_{gv} au pouvoir diffusant global moyen P_{gm} (mesuré) en ce même point est une constante que nous appellerons *facteur de divergence* f_d .

Ceci revient à dire que chaque surface d'isodiffusion moyenne correspondant à un pouvoir diffusant moyen mesuré, coïncide avec la surface d'isodiffusion vraie correspondant au pouvoir diffusant $P_{gv} = f_d \cdot P_{gm}$, les deux familles de surfaces se correspondant par homothétie.

Rien n'empêcherait d'ailleurs, si la précision initiale de nos mesures ne rendait pas un tel raffinement illusoire, de refaire une fois de plus ce calcul en partant, non plus des surfaces d'isodiffusion moyennes, mesurées, mais des nouvelles surfaces d'isodiffusion corrigées.

D'après ce qui précède on a donc :

$$f_d = \frac{i_d}{\sum_i d i_i} \quad (15)$$

Dans nos calculs nous avons divisé le domaine de divergence de chaque photométrie en 48 petits domaines élémentaires, obtenus en divisant $X_1^o X_2^o$ en 2 (fig. 24), $X_1^1 X_2^2$ en 4 et la hauteur en 6.

Ceci correspond à des divergences élémentaires :

$$2 d \alpha_i = \frac{1}{2} \cdot 2 \alpha_o \quad d \alpha_i = 0,280 \cdot 10^{-2} = 9'20''$$

$$2 d \beta_i = \frac{1}{4} \cdot 2 \beta_o \quad d \beta_i = 0,406 \cdot 10^{-2} = 13'30''$$

$$2 d \mu_i = \frac{1}{6} \cdot \mathcal{H} \lambda \quad d \mu_i = 0,711 \cdot 10^{-2} = 23'40''$$

On construit à l'échelle le domaine de divergence dans l'espace réciproque, déduisant ainsi les coordonnées sphé-

riques $|\mathbf{X}_i|$, ω_i et ψ_i des différents pôles X_i , centres des domaines élémentaires.

En plaçant ces divers points X_i par rapport aux surfaces d'isodiffusion, on en déduit la valeur P_{gmi} qui leur est affectée.

La construction de la surface source élémentaire dS_i étant faite, on en déduit la valeur dE_i/E_o de l'énergie du faisceau incident relatif à cette photométrie élémentaire à l'énergie totale incidente grâce au tableau des W_i donnant la topographie énergétique de la surface source.

Les courants d'ionisation étant proportionnels aux énergies des faisceaux, on a :

$$dE_i/E_o = d\mathcal{I}_i/\mathcal{I}_o.$$

Si bien qu'on peut calculer pour chacun des 48 domaines élémentaires D_i la quantité di_i au facteur \mathcal{I}_o près :

$$di_i = K(X_o^o) P_{gmi} \frac{dE_i}{E_o} \mathcal{I}_o \cdot 4 d\beta_i d\mu_i. \quad (16)$$

L'intensité diffusée mesurée étant, par définition du pouvoir diffusant global moyen :

$$i_d = K(X_o^o) P_{gm} \mathcal{I}_o \cdot 4 \beta_o \mu_o. \quad (17)$$

On en tire d'après (15) :

$$f_d = \frac{P_{gm} \beta_o \mu_o}{\sum_i P_{gmi} \frac{dE_i}{E_o} d\beta_i d\mu_i} \quad (18)$$

où les constantes arbitraires \mathcal{I}_o et $K(X_o^o)$ ont disparu.

En fait, avant de faire ce rapport, nous ferons toujours la vérification suivante.

Si pour les 48 domaines élémentaires, on prend la même valeur du pouvoir diffusant global moyen que celle qui

correspond au point X_0^o , en faisant la somme des d_i on devrait retrouver exactement la valeur i_d . Il existe en fait toujours une légère différence due à l'évaluation approchée des termes dE_i/E_0 .

On en déduit le facteur de correction k par lequel il faut multiplier cette somme pour retrouver i_d , et l'on multipliera également le résultat de la sommation \sum_i obtenue précédemment, par ce facteur k , si bien que f_d est donné par :

$$f_d = \frac{P_{gm} \beta_0 \mu_0}{k \sum_i P_{gmi} \frac{dE_i}{E_0} d\beta_i d\mu_i} . \quad (19)$$

La valeur corrigée du pouvoir diffusant au point X_0^o est maintenant un pouvoir diffusant global *vrai*, P_{gv} déduit de P_{gm} par :

$$P_{gv} = f_d P_{gm}.$$

Il est évident que des constructions graphiques, des courbes, des abaques, permettent de simplifier et d'alléger grandement le calcul de f_d .

Dans les tableaux I et II donnant les résultats généraux, le facteur de divergence est donné dans la 4^e colonne. On voit que f_d varie entre 0,70 (point X_0^o voisin d'un nœud M) et 1,20 (point X_0^o à la limite des zones 002 — 004, correspondant au pic des surfaces d'isodiffusion).

On se rend ainsi compte qu'il ne s'agit nullement là d'une correction négligeable.

2° Correction d'effet Compton.

L'énergie diffusée entrant dans la chambre d'ionisation provient en partie de l'effet Compton.

Cette contribution est en première approximation indé-

pendante de l'agitation thermique. On va l'évaluer sous forme d'un *pouvoir diffusant d'effet Compton*, P_c , rapport de l'énergie moyenne diffusée par un électron par effet Compton à l'énergie diffusée dans les mêmes conditions par un électron libre de Thomson.

On retranchera ce pouvoir diffusant P_c du pouvoir diffusant global vrai P_g , obtenant ainsi un pouvoir diffusant d'agitation thermique P_a , dû uniquement à ce phénomène.

Par un raisonnement analogue à celui que nous avons fait dans le calcul du pouvoir diffusant global moyen (cf. p. 158, fig. 7), l'énergie diffusée par effet Compton par un élément de volume du cristal situé à la cote z , d'épaisseur dz , dans une direction donnée et dans un angle solide $d\omega$ est :

$$de'_c = p_c \frac{E'}{s} dn_a d\omega$$

p_c représentant ici la fraction d'énergie diffusée par effet Compton par un *atome* du cristal, E'/s le flux d'énergie incidente au niveau z , dn_a le nombre d'atomes contenus dans le volume dv .

Si Z est le numéro atomique de l'élément considéré ($Al = 13$), la fraction moyenne diffusée par un électron du cristal sera p_c/Z et le pouvoir diffusant par effet Compton :

$$P_c = \frac{P_g}{Z}.$$

Chaque atome du cristal diffuse, par effet Compton, comme $Z P_c$ électrons libres.

Les rayons incidents ayant une longueur d'onde λ , les rayons diffusés correspondront à une longueur d'onde λ' différente et telle que hc/λ' soit égal au quantum moyen des radiations diffusées avec diminution de fréquence.

A ces deux longueurs d'onde correspondent deux coefficients d'absorption μ et μ' .

Si a est l'angle d'arrivée du faisceau incident sur la face cristalline, b l'angle de départ, l'énergie diffusée par effet Compton quittant finalement le cristal est donc :

$$de_c = P_c \varpi Z E \frac{n_a}{\sin a} \exp \left[\left(-\frac{\mu}{\sin a} - \frac{\mu'}{\sin b} z \right) \right]. dz d\omega$$

où n_a est le nombre d'atomes contenus dans l'unité de volume.

D'autre part, l'énergie diffusée dans les mêmes conditions géométriques par le même volume dv et par des électrons libres en même nombre que les atomes précédents serait :

$$de_l = \varpi E \frac{n_a}{\sin a} \exp \left[\left(-\frac{1}{\sin a} - \frac{1}{\sin b} \mu z \right) \right]. dz d\omega$$

la radiation diffusée étant ici de même fréquence que la radiation incidente :

Il en résulte :

$$\frac{de_c}{de_l} = P_c Z \exp \left[\frac{\mu - \mu'}{\sin b} z \right]. \quad (20)$$

Mais d'autre part, au niveau z le rapport des énergies diffusées par atome et par effet Compton, de' , et par électron libre, de'_l , est égal au rapport I_{mod}/I_c que donnent les différentes théories.

Comme :

$$de_c \equiv de'_c \exp \left[-\frac{\mu'}{\sin b} z \right],$$

$$de_l = de'_l \exp \left[-\frac{\mu}{\sin b} z \right].$$

On en déduit :

$$\frac{d e_c}{d e_1} = \frac{I_{mod}}{I_e} \exp \left[\frac{\mu - \mu'}{\sin b} \right] z. \quad (21)$$

D'où finalement en comparant (20) et (21) :

$$P_c = \frac{1}{Z} \frac{I_{mod}}{I_e}. \quad (22)$$

Nous avons pris tout d'abord pour valeur du rapport $\frac{I_{mod}}{I_e}$ une formule déduite par Waller (5) de considérations théoriques et tenant compte du spin de l'électron,

$$\frac{I_{mod}}{I_e} = R \left[Z - \sum f_{kk}^2 - \sum_{k \neq l} \sum f_{kl}^2 - Z I_m \right] \quad (23)$$

dans laquelle R est le facteur $(v'/v)^3 = (\lambda/\lambda')^3$.

Cette formule diffère de la formule classique par le terme $\sum_{k \neq l} \sum f_{kl}^2$ dans lequel la somme ne doit être prise que pour les transitions pour lesquelles le spin de l'électron est le même pour les états k et l.

Le dernier terme du crochet est une correction de relativité.

Cette expression peut se mettre sous la forme :

$$\frac{I_{mod}}{I_e} = Z \cdot G(v)$$

dans laquelle G (v) est une fonction qui, comme le facteur atomique, dépend de la nature de l'atome et de l'angle de diffraction.

L. Bewilogua (6) a dressé un tableau de cette fonction G (v) en fonction de $v = 4 \pi \frac{b}{\lambda} \sin \varphi$

dans laquelle

$$b = \left(\frac{4}{6 \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{3}{32 \pi} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{2 m e^2} \cdot \frac{1}{Z^{\frac{2}{3}}} \quad \frac{0,176}{Z^{\frac{2}{3}}} \text{ Å.} \quad (24)$$

Les valeurs de P_c calculées à partir de cette formule sont représentées sur la courbe I de la figure 29 dans laquelle on a directement porté en abscisse la valeur 2φ de l'angle de diffusion.

Ces valeurs sont certainement trop fortes. Elles atteignent

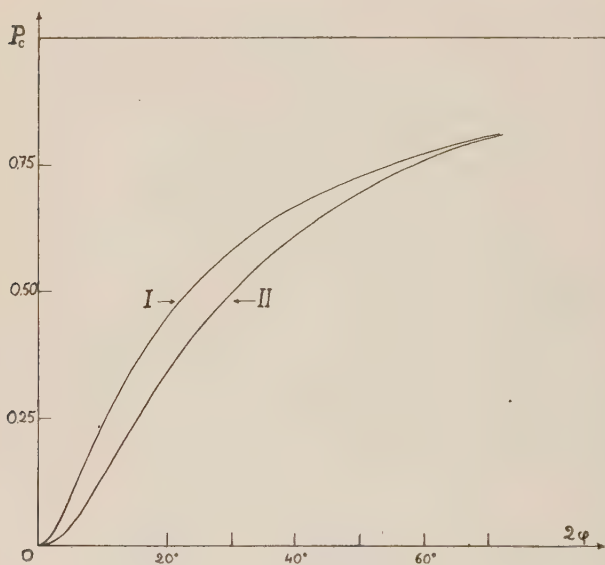


FIG. 29. — Pouvoir diffusant d'effet Compton.

Courbe I. D'après Waller.

Courbe II. D'après des résultats expérimentaux de Laval.

presque dans certains cas les valeurs du pouvoir diffusant global vrai et conduisent à des courbes de dispersion de vitesses différentes pour les différentes zones.

Laval (7) a montré qu'un atome engagé dans un cristal produisait un effet Compton moindre que s'il était libre et ce, par suite de la présence de bandes d'énergie interdites à l'électron de recul.

Cet effet est d'autant plus important que l'angle de diffusion est petit.

Les valeurs de P_c déduites par Laval pour l'aluminium sont reproduites sur la courbe II de la figure 29. Ce sont elles que nous avons finalement adoptées.

Dans le cas de l'aluminium notamment, où la diffusion par les ondes d'agitation thermique est faible à la température ordinaire, c'est l'incertitude sur l'effet Compton qui limite le plus la précision de nos mesures. Dans les cas les plus défavorables, P_c peut en effet atteindre les $3/4$ du pouvoir diffusant global vrai.

L'effet Compton variant peu avec la température alors que l'agitation thermique croît rapidement avec elle, des mesures effectuées à différentes températures permettront de déduire la part qui revient à l'effet Compton et d'améliorer ainsi nos résultats.

Sur les tableaux généraux donnant nos résultats, la valeur de P_c a été portée dans la colonne 6 (tableau I) et dans la colonne 4 (tableau II).

3° Corrections dues aux termes supérieurs d'agitation thermique.

A. RAPPEL DE LA THÉORIE.

Les atomes d'un cristal ne sont pas immobiles mais oscillent constamment autour de leur position d'équilibre.

Pour un édifice contenant N atomes, on peut résoudre cette agitation thermique en $3N$ ondes d'agitation thermique. Dans le cas de l'aluminium, contenant un seul atome par *maille élémentaire*, ces $3N$ ondes correspondent à N vecteurs de propagation fondamentaux $S = 1/\Lambda$, Λ étant la longueur d'onde élastique considérée. Chacun de ces vec-

teurs est donc commun à trois ondes, qui sont ici des ondes acoustiques, c'est-à-dire se propageant sensiblement avec la vitesse du son, l'une d'entre elles étant pratiquement longitudinale, les deux autres pratiquement transversales, les trois directions de vibration formant, dans tous les cas, dans l'espace un trièdre trirectangle.

Ces trois ondes, correspondant au même vecteur de propagation \mathbf{S} , ont la même longueur d'onde Λ , mais elles n'ont pas la même vitesse et, partant, pas la même fréquence.

Dans le cas où le vecteur \mathbf{S} coïncide avec un axe de symétrie du réseau, les trois directions de vibration redeviennent exactement longitudinales et transversales par raison de symétrie.

D'autre part on sait (8, 9, 10) que par suite de la structure discontinue du cristal, deux vecteurs d'ondes \mathbf{S} et $\mathbf{S} + \mathbf{M}$, différant entre eux par une translation du réseau réciproque \mathbf{M} , correspondent à la même onde.

C'est ainsi par exemple que dans le cas particulier d'une corde vibrante à structure discontinue, formée de points matériels distants de a , la plus petite longueur d'onde pouvant se propager sera $\Lambda_1 = 2a$ correspondant dans l'espace réciproque de la corde au vecteur de propagation $\mathbf{S}_1 = 1/2 a$.

Une onde telle que celle qui est indiquée en pointillé figure 30, correspond au même déplacement des atomes. Sa longueur d'onde est d'une manière générale :

$$\Lambda' = \frac{\Lambda_1}{2n+1}$$

et son vecteur d'onde est :

$$\mathbf{S}' = \mathbf{S}_1 (2n+1) = \mathbf{S}_1 + \frac{n}{a} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{M}$$

n/a représente ici une translation du réseau réciproque.

Nous ne considérerons donc, dans tout ce qui suit, que les vecteurs \mathbf{S}_α fondamentaux, les plus petits possibles. Si à partir d'un nœud M du réseau réciproque on mène les N différents vecteurs fondamentaux, leurs extrémités \mathcal{S}' se placent dans une première zone centrée sur le nœud M.

Ces premières zones emplissent l'espace sans solutions de continuité, elles ont un volume égal à celui de la maille élémentaire ; elles ne se recoupent pas.

Il est évident, tout au moins pour des cristaux suffisamment développés, que la forme du cristal ne doit pas inter-

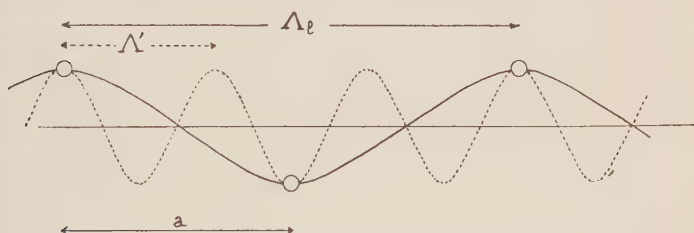


FIG. 30. — Ondes élastiques dans un « cristal » à une dimension
 Λ_ℓ longueur d'onde limite, Λ' longueur d'onde équivalente.

venir dans la diffusion. On peut donc admettre les conditions cycliques de Born (8) et considérer que le cristal, infini, est constitué par la répétition, dans les 3 directions de l'espace, de parallélépipèdes, semblables à la maille élémentaire, dans lesquels les ondes acoustiques se répètent périodiquement et dont les arêtes sont :

$$\mathbf{l}_1 = u \mathbf{a}_1, \mathbf{l}_2 = u \mathbf{a}_2, \mathbf{l}_3 = u \mathbf{a}_3$$

cette « maille cinétique » contenant $u^3 = N$ atomes.

Les extrémités des vecteurs \mathbf{S} coïncident alors avec les nœuds d'un réseau élastique dont les translations sont :

$$\mathbf{L}_i = \frac{1}{\mathbf{l}_i} = \frac{\mathbf{A}_i}{u}. \quad (24 \text{ bis})$$

Chaque maille du réseau réciproque contient N points \mathcal{O} , uniformément répartis, leur densité étant donc :

$$\sigma = v N,$$

v représentant le volume de la maille élémentaire du cristal.

Soit alors une onde acoustique caractérisée par sa longueur d'onde $\Lambda_x = 1/|\mathbf{S}_x|$ et sa fréquence $\nu_{\alpha i}$. L'indice x se rapporte au vecteur de propagation \mathbf{S}_x et à la longueur d'onde Λ_x , l'indice i , prenant les valeurs 1, 2 ou 3, se rapportant à l'une des 3 ondes qui admettent \mathbf{S}_x comme vecteur de propagation.

Considérons l'atome de la maille obtenu par les translations :

$$\mathbf{m} = m_1 \mathbf{a}_1 + m_2 \mathbf{a}_2 + m_3 \mathbf{a}_3$$

(m_1, m_2, m_3 entiers, $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ étant les translations de la maille élémentaire).

Son déplacement par rapport à la position d'équilibre sera :

$$d_{m\alpha i} = u_{\alpha i} \cos 2\pi (\nu_{\alpha} t - \mathbf{S}_{\alpha} \cdot \mathbf{m}).$$

Et, pour toutes les ondes acoustiques qui parcourent le cristal, l'élongation de l'atome à l'instant t sera (10) :

$$d_m = \sum_{\alpha=1}^{\alpha=N} \sum_{i=1}^{i=3} u_{\alpha i} \cos 2\pi (\nu_{\alpha} t - \mathbf{S}_{\alpha} \cdot \mathbf{m}). \quad (25)$$

Pour un tel cristal, irradié par un faisceau de rayons X monochromatiques de fréquence ν , Laval développe le flux diffusé sous forme de fonctions de Bessel.

Il trouve alors :

1° Une radiation fondamentale, de même fréquence ν que les rayons X incidents. Dès que le cristal a des dimensions qui sont grandes par rapport aux translations

élémentaires, cette radiation ne prend une intensité mesurable que lorsque le pôle de diffusion \mathbf{X} coïncide avec un nœud du réseau réciproque. Ceci revient à écrire la relation de Bragg sur la famille de plans réticulaires d'intervalle $d = 1/|\mathbf{M}|$.

Cette radiation correspond donc au réseau non perturbé. L'influence de l'agitation thermique ne se fait sentir que sur son intensité qui est modulée par un facteur H , dit facteur de Debye et qui est donné par :

$$H = \prod_{\alpha=1}^{\alpha=N} \prod_{i=1}^{i=3} J_0 (2 \pi \mathbf{X} \cdot \mathbf{u}_{\alpha i}).$$

J_0 désignant la fonction de Bessel d'ordre zéro et $\mathbf{X} \cdot \mathbf{u}_{\alpha i}$ le produit scalaire du vecteur de diffusion avec les différentes amplitudes des ondes.

2° Des radiations de fréquence $\nu + \nu_{\alpha i}$ dites radiations du premier ordre et correspondant au gain ou à la perte d'un quantum élastique, nous dirons d'un *phonon*, par le photon incident.

A ces radiations correspond un certain pouvoir diffusant P_1 dit *pouvoir diffusant du premier ordre* que nous évaluerons plus loin et à partir duquel nous pourrions tirer des renseignements sur les vitesses de propagation des ondes d'agitation thermique.

3° Des radiations d'ordre supérieur de fréquence :

$$\nu \pm p \nu_{\alpha i} \pm q \nu_{\beta i} \dots$$

Ces radiations seront dites du deuxième ordre lorsque la somme $p + q + \dots$ sera égale à 2; elles feront intervenir l'échange de deux phonons, soit par la même onde acoustique ($p = 2$), soit par deux ondes différentes ($p = 1, q = 1$).

Elles seront du troisième ordre, faisant intervenir 3 phonons, si $p + q + r = 3$, etc.

A ces radiations d'ordre supérieur correspondent des pouvoirs diffusants d'ordre supérieur, P_2, P_3 , etc. Cependant le calcul montre que les valeurs des différents pouvoirs diffusants vont rapidement en décroissant. Nous n'évaluerons donc que les deux premiers, P_2 et P_3 , pour pouvoir les retrancher du pouvoir diffusant P_a dû à l'agitation thermique seule et obtenir ainsi le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 sur lequel se baseront nos calculs ultérieurs.

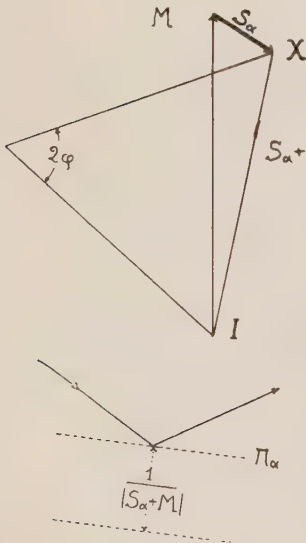


FIG. 31. — Pouvoir diffusant de premier ordre. X pôle de diffusion, S_α vecteur d'onde fondamental, correspondant aux plans d'ondes acoustiques Π_α sur lesquels les rayons X se réfléchissent sélectivement. M nœud du réseau réciproque.

B. POUVOIR DIFFUSANT DU PREMIER ORDRE.

Les radiations de fréquence $\nu + \nu_{\alpha i}$ sont au nombre de $6N$. Pour une position déterminée du pôle de diffusion X, seules n'auront une intensité mesurable que les 6 ondes (3 de fréquence $\nu + \nu_{\alpha i}$, 3 de fréquence $\nu - \nu_{\alpha i}$) correspondant au vecteur de propagation, $S_\alpha = \overrightarrow{MX}$ joignant le nœud du réseau réciproque le plus proche au pôle de diffusion (fig. 31).

On a en somme réflexion sélective des rayons X sur les plans d'ondes acoustiques ayant comme module du vecteur de propagation $IX = |S_\alpha + M|$, donc identiques aux ondes S_α , et comme équidistance $1/|S_\alpha + M|$.

Les trois ondes de fréquence $\nu + \nu_{\alpha_i}$ correspondent à la réflexion des rayons X sur les plans d'ondes acoustiques, avec gain d'un phonon pour le photon incident. Les 3 ondes de fréquence $\nu - \nu_{\alpha_i}$, avec perte d'un phonon.

Si u_{α_i} représente l'amplitude d'une onde, \mathcal{E}_{α_i} son énergie moyenne suivant qu'elle gagne ou qu'elle perd un quantum, ν_{α_i} sa fréquence, et \mathcal{M} la masse de la maille cinétique, on sait que l'on a :

$$\mathcal{E}_{\alpha_i} = 2 \pi^2 \nu_{\alpha_i}^2 \mathcal{M} u_{\alpha_i}^2 = h \nu_{\alpha_i} \left[\frac{1}{\exp \left(\frac{h \nu_{\alpha_i}}{k T} \right) - 1} + \frac{1}{2} \right] \quad (26)$$

On trouve alors pour l'intensité diffusée par ces 6 ondes :

$$\mathcal{I}_1 = \frac{\varepsilon^2 N |\mathbf{X}|^2 f^2 H^2}{m} \sum_{i=1}^{i=3} \frac{\mathcal{E}_{\alpha_i}}{\nu_{\alpha_i}^2} \cos^2 |\mathbf{X} u_{\alpha_i}| \quad (27)$$

dans laquelle ε^2 est l'intensité diffusée dans les mêmes conditions par un électron libre, N est le nombre d'atomes contenu dans la maille cinétique, m la masse d'un atome, $|\mathbf{X}|$ le module du vecteur de diffusion, f, le facteur de structure de l'atome, H le facteur de Debye.

Le pouvoir diffusant du premier ordre est alors :

$$P_1 = \frac{\mathcal{I}_1}{\varepsilon^2 N Z} = \frac{|\mathbf{X}|^2 f^2 H^2}{Z m} \sum_{i=1}^{i=3} \frac{\mathcal{E}_{\alpha_i}}{\nu_{\alpha_i}^2} \cos^2 |\mathbf{X} u_{\alpha_i}| \quad (28)$$

où Z représente le nombre d'électrons par atome, ici 13. Les trois ondes acoustiques correspondant au vecteur \mathbf{S}_x

étant trirectangulaires, on a $\sum_{i=1}^{i=3} \cos^2 |\mathbf{X} u_{\alpha_i}| = 1$. Mais les

trois énergies et les trois fréquences sont différentes ; il faut effectuer séparément les différents termes de la somme.

C. POUVOIR DIFFUSANT DU DEUXIÈME ORDRE.

1° Évaluation théorique.

Les radiations du second ordre correspondent au gain ou à la perte de deux phonons par le photon incident. Parmi celles-ci on en trouve 6 N de fréquence $\nu \pm 2 \nu_{\alpha i}$ où l'échange des deux phonons s'est fait avec la même onde acoustique, et 6 N (3 N — 1) de fréquence $\nu \pm \nu_{\alpha i} \pm \nu_{\beta i}$ pour lesquelles deux ondes acoustiques ont chacune échangé un quantum.

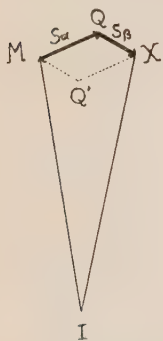


FIG. 32. — Pouvoir diffusant du deuxième ordre. S_α et S_β vecteurs d'ondes avec lesquels les photons incidents échangent un phonon.

Pour une position donnée du pôle de diffusion (fig. 32), seules contribueront à la diffusion du second ordre les différents couples d'ondes acoustiques dont la somme géométrique des vecteurs de propagation $S_\alpha = MQ$, et $S_\beta = QX$, menés à partir d'un nœud du réseau réciproque, aboutira au point X.

Les deux vecteurs S_α et S_β peuvent d'ailleurs être égaux et colinéaires, correspondant au cas de l'onde diffusée de fréquence $\nu \pm 2 \nu_{\alpha i}$.

L'intensité diffusée par ces couples d'ondes acoustiques caractérisées par le point Q est donnée par :

$$d\mathcal{F}_Q = \frac{\varepsilon^2 |\mathbf{X}|^4 f^2 H^2}{2 m^2} \sum_{i=1}^{i=3} \sum \frac{C_{\alpha i}}{\nu_{\alpha i}^2} \frac{C_{\beta i}}{\nu_{\beta i}^2} \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\alpha i}| \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\beta i}| \quad (29)$$

où les lettres ont les mêmes significations que précédemment, les sommes s'étendant respectivement aux trois ondes correspondant à chaque vecteur S.

Le facteur $1/2$ provient du fait que l'on peut choisir une autre disposition des vecteurs \mathbf{S}_x et \mathbf{S}_β correspondant au même phénomène physique (point Q'), mais que nous distinguerons cependant au cours du calcul (fig. 32).

D'après la définition des vecteurs d'onde fondamentaux et des premières zones, tous les couples d'ondes acoustiques pouvant intervenir dans la diffusion au point X auront leurs points Q situés dans le volume commun U_{MX} à une première zone centrée sur M et à une première zone centrée sur X (fig. 33).

Ces points Q coïncident avec les nœuds du réseau réciproque élastique, de densité σ (24 bis).

L'intensité correspondant à tous les points Q du volume commun U_{MX} sera :

$$\mathcal{I}_M = \iiint_{U_{MX}} \sigma d\mathcal{I}_Q dU_{MX}$$

$$\text{avec} \quad \sigma = v N. \quad (30)$$

En effet la densité des points Q est si forte pour un cristal de dimensions même microscopiques, que l'on peut remplacer la somme de l'expression $d\mathcal{I}_Q$ étendue à tous les points Q du volume U_{MX} par l'intégration ci-dessus.

L'intensité totale du deuxième ordre correspondant au pôle X sera obtenue en faisant la somme des contributions \mathcal{I}_M pour tous les nœuds M qui auront un volume commun entre leur première zone et la première zone centrée sur X .

Ces nœuds sont au maximum au nombre de 8.

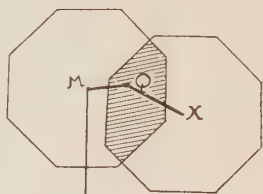


FIG. 33.

Volume commun à première zone centrée sur M et à une première zone centrée sur X .

On obtient donc ainsi :

$$\mathcal{J}_2 = \sum_1^8 \mathcal{J}_M \quad (31)$$

et le pouvoir diffusant du second ordre sera :

$$P_2 = \frac{\mathcal{J}_2}{\varepsilon^2 Z N} = \frac{|\mathbf{X}|^4 f^2 \Pi^2 v}{2 Z m^2} \sum_1^8 \iiint_{U_{MX}} \sum_{i=1}^{i=3} \frac{\mathcal{C}_{\alpha i}}{v_{\alpha i}^2} \frac{\mathcal{C}_{\beta i}}{v_{\beta i}^2} \times |\cos^2 | \mathbf{X} \mathbf{u}_{\alpha i} | \cos^2 | \mathbf{X} \mathbf{u}_{\beta i} | d U_{MX} \quad (32)$$

N s'élimine, ainsi qu'on devait s'y attendre.

2° Calcul de P_2 .

Ce calcul se fait par approximations successives. Nous avons été amené à faire les simplifications suivantes :

a) Les différentes zones entourant chaque nœud du réseau réciproque sont assimilées à des sphères de même volume et ayant donc un rayon $R_1 = 24,37.10^6$ cm⁻¹.

b) Les différentes ondes, longitudinales ou transversales, sont caractérisées par une vitesse moyenne V_m que nous prendrons constante dans un calcul préliminaire, quelle que soit la valeur du vecteur \mathbf{S} et que nous définissons par la condition :

$$\frac{1}{V_m^2} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_l^2} + \frac{2}{V_t^2} \right) \quad (33)$$

dans laquelle V_l et V_t représentent les vitesses des ondes longitudinales et transversales déduites des mesures mécaniques. Dans cette première évaluation de P_2 nous négligeons donc la dispersion des vitesses avec la longueur d'onde.

$$\begin{aligned} \text{Et prenant pour } V_l &= 6,30.10^5 \text{ cm./sec} \\ V_t &= 3,25.10^5 \text{ cm./sec} \end{aligned} \quad (44)$$

$$\text{on trouve } V_m^2 = 13,98.10^{10} \text{ c g s.}$$

Pour chaque vecteur d'onde acoustique on aura donc :

$$v_{\alpha i} = V_m \cdot |S_{\alpha}|.$$

c) Nous supposons l'équipartition de l'énergie entre les différentes ondes acoustiques, ayant ainsi :

$$\mathcal{E}_{\alpha i} = \mathcal{E}_{\beta i} = \mathcal{E}_0 = k T.$$

Nos mesures ayant lieu à la température ordinaire ($T = 290^\circ \text{K}$)

$$\mathcal{E}_0 = 4,00 \cdot 10^{-14} \text{ ergs.}$$

Il en résulte que pour deux vecteurs S_{α} et S_{β} donnés, la quantité

$$\frac{\mathcal{E}_{\alpha i}}{v_{\alpha i}^2} \cdot \frac{\mathcal{E}_{\beta i}}{v_{\beta i}^2}$$

est une constante.

Les trois ondes relatives à un même vecteur de propagation étant trirectangulaires, on a :

$$\sum_{i=1}^{i=3} \sum \cos^2 |X u_{\alpha i}| \cos^2 |X u_{\beta i}| = 1.$$

On obtient donc pour expression du pouvoir diffusant du deuxième ordre :

$$P_2 = \frac{|X|^4 f^2 \Pi^2 v \mathcal{E}_0^2}{2 Z m^2 V_m^4} \sum_1^8 \iiint \frac{d U_{MX}}{U_{MX} |S_{\alpha}|^2 |S_{\beta}|^2} \quad (34)$$

Soit y_0 la distance du pôle X au nœud M envisagé, et y la distance corrigée pour tenir compte du fait que les zones que nous prenons sont sphériques (fig. 34).

En prenant $S_{\alpha} = MQ = x$, l'angle de MQ et de MX étant ψ , $S_{\beta} = QX$, on trouve immédiatement :

$$\iiint_{U_{MX}} \frac{d U_{MX}}{|\mathbf{S}_\alpha|^2 |\mathbf{S}_\beta|^2} = \frac{4\pi}{y} \left[\frac{\pi}{2} \psi_m - \psi_m^2 + \int_0^{\psi_m} \operatorname{arctg} \frac{R_1 - y \cos \psi}{y \sin \psi} d\psi \right] \quad (3)$$

ψ_m représentant l'angle maximum de MQ avec MX.

Après avoir déterminé la valeur de ψ_m pour la position de X choisie, l'intégration du troisième membre du crochet se fait graphiquement.

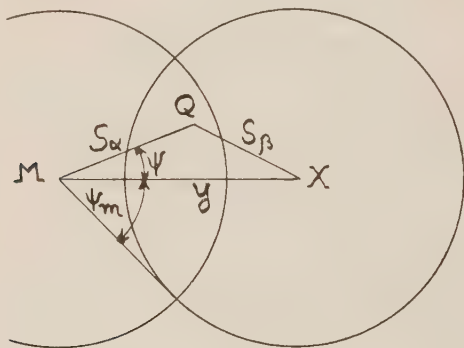


FIG. 34. — Calcul du pouvoir diffusant du deuxième ordre.
Assimilation des premières zones à des sphères.

On fait l'opération pour les 8 nœuds intervenant, et l'on obtient finalement la valeur $A_{(X)}$:

$$A_{(X)} = \sum_1^8 \iiint_{U_{MX}} \frac{d U_{MX}}{|\mathbf{S}_\alpha|^2 |\mathbf{S}_\beta|^2}$$

qui ne dépend plus que de la position du pôle X et que l'on multiplie pour la première partie de l'expression (34) pour obtenir P_2 .

Nous avons ainsi déterminé la valeur de P_2 pour divers points du réseau réciproque.

Ces valeurs, une fois calculées, ainsi que celles de P_3 , on obtient en les retranchant de la valeur globale P_a le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 .

Celui-ci permet d'évaluer les valeurs des vitesses des ondes longitudinales et transversales et leur variation en fonction de la longueur d'onde.

On pourra donc pour chaque vecteur de propagation S , déterminer une vitesse moyenne par la formule (33) et améliorer le calcul de P_2 en prenant pour V_m une valeur fonction de S .

D. POUVOIR DIFFUSANT DU TROISIÈME ORDRE.

1° Évaluation théorique.

On trouve (10) parmi les radiations qui correspondent à l'échange de trois phonons avec les photons incidents :

6 N radiations de la forme $\nu \pm 3 \nu_{\alpha_1}$,

12 N (3 N — 1) de la forme $\nu \pm 2 \nu_{\alpha_1} \pm \nu_{\beta_1}$,

4 N (3 N — 1) (3 N — 2) de la forme

$\nu \pm \nu_{\alpha_1} \pm \nu_{\beta_1} \pm \nu_{\gamma_1}$.

Pour une position donnée du pôle de diffusion, ne contribueront à la diffusion du troisième ordre que les groupes d'ondes acoustiques dont les 3 vecteurs de propagation, $S_\alpha = M Q$, $S_\beta = Q R$ et $S_\gamma = R X$, menés à partir d'un nœud du réseau réciproque, auront leur somme géométrique aboutissant au point X (fig. 35).

Pour 3 vecteurs de propagation donnés répondant à cette condition, on trouve que l'intensité diffusée est :



FIG. 35. — Pouvoir diffusant du troisième ordre. S_α , S_β et S_γ , vecteurs d'ondes avec lesquels les photons incidents échangent un phonon.

$$\mathcal{I}_{\alpha\beta\gamma} = \frac{\varepsilon^2 |\mathbf{X}|^6 f^2 H^2}{m^3 N} \sum_{i=1}^{i=3} \sum \sum \frac{\mathcal{E}_{\alpha i}}{v_{\alpha i}^2} \frac{\mathcal{E}_{\beta i}}{v_{\beta i}^2} \frac{\mathcal{E}_{\gamma i}}{v_{\gamma i}^2} \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\alpha i}| \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\beta i}| \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\gamma i}|. \quad (36)$$

Mais il existe 6 manières différentes de disposer bout à bout les vecteurs \mathbf{S}_α , \mathbf{S}_β et \mathbf{S}_γ pour aboutir au point X (fig. 36). Les vecteurs \mathbf{S}_α , \mathbf{S}_β et \mathbf{S}_γ représentant les côtés d'un parallélépipède dont MX est la diagonale.

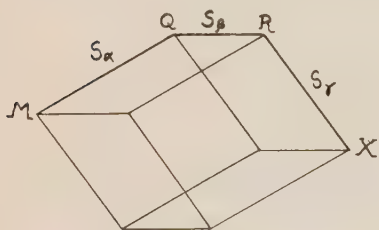


FIG. 36. — Les six manières différentes de grouper les vecteurs \mathbf{S}_α , \mathbf{S}_β et \mathbf{S}_γ .

Comme dans le calcul, nous évaluerons séparément ces 6 manières, nous ne prendrons pour une position déterminée des points Q et R que le 1/6 de l'intensité précédente, soit :

$$\mathcal{I}_{M,Q,R} = \frac{1}{6} \mathcal{I}_{\alpha\beta\gamma}.$$

Supposons le point R fixe, les points Q vont se répartir dans le volume commun à une première zone centrée sur M et une première zone centrée sur R. Soit U_{MR} ce volume commun. L'intensité obtenue, correspondant au point R fixe, sera :

$$\mathcal{I}_{M,R} = \frac{\varepsilon^2 |\mathbf{X}|^6 f^2 H^2}{6 m^3 N} \iiint_{U_{MR}} \sum_{i=1}^{i=3} \sum \sum \frac{\mathcal{E}_{\alpha i}}{v_{\alpha i}^2} \frac{\mathcal{E}_{\beta i}}{v_{\beta i}^2} \frac{\mathcal{E}_{\gamma i}}{v_{\gamma i}^2} \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\alpha i}| \times \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\beta i}| \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\gamma i}| \sigma dU_{MR}. \quad (37)$$

Les différents points R pouvant intervenir dans la diffusion au point X se répartissent dans le volume commun à une deuxième zone centrée sur M et à une première zone centrée sur X (fig. 37).

Soit W_{MX} ce volume commun relatif au nœud M, on a :

$$\mathcal{I}_{MX} = \iiint_{W_{MX}} \mathcal{I}_{MR} \sigma dW_{MX}. \quad (38)$$

Et comme il existe 27 nœuds M qui ont une partie commune entre leur deuxième zone et la première zone centrée

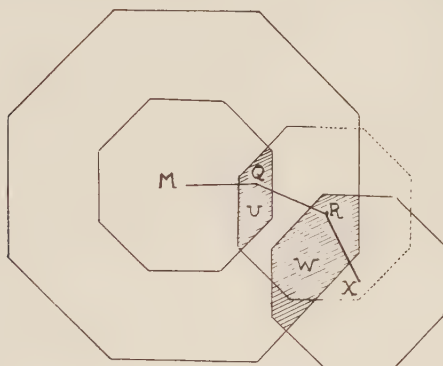


FIG. 37. — Calcul du pouvoir diffusant du troisième ordre. U volume commun à une première zone centrée sur M et à une première zone centrée sur R. W volume commun à une deuxième zone centrée sur M et à une première zone centrée sur X.

sur X, l'intensité totale du troisième ordre correspondant à la diffusion au point X est donné par :

$$\mathcal{I}_3 = \sum_1^{27} \mathcal{I}_{MX}. \quad (39)$$

Et le pouvoir diffusant du troisième ordre :

$$P_3 = \frac{\mathcal{I}_3}{\varepsilon^2 N Z} = \frac{|\mathbf{X}|^6 f^2 H^2 \nu^2}{6 m^3 Z} \sum_1^{27} \int_{W_{MX}} dW_{MX} \iiint_{U_{MR}} \sum_{i=1}^{i=3} \sum \sum \sum \frac{\mathcal{E}_{\alpha i}}{\nu_{\alpha i}^2} \frac{\mathcal{E}_{\beta i}}{\nu_{\beta i}^2} \frac{\mathcal{E}_{\gamma i}}{\nu_{\gamma i}^2} \times \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\alpha i}| \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\beta i}| \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\gamma i}| dU_{MR}. \quad (40)$$

2° Calcul de P_3 .

Le calcul de P_3 s'avère inextricable si l'on ne fait pas intervenir certaines hypothèses simplificatrices.

Comme dans les calculs de P_2 nous supposerons que :

a) Les différentes zones sont sphériques et de même volume que celui de la zone considérée. Ceci conduit, pour les premières zones, à prendre une sphère de rayon $R_1 = 24,37.10^6 \text{ cm.}^{-1}$, pour les deuxièmes zones, un rayon $R_2 = 48,74.10^6 \text{ cm.}^{-1}$.

b) L'équipartition de l'énergie est réalisée entre les différentes ondes acoustiques.

c) Les différentes ondes, tant longitudinales que transversales se propagent à une vitesse constante V_m définie par l'équation (33).

Dans ce cas, pour deux points Q et R donnés, correspondant à 3 vecteurs d'onde S_α , S_β et S_γ , l'expression :

$$\frac{\mathcal{E}_{\alpha i}}{v_{\alpha i}^2} \frac{\mathcal{E}_{\beta i}}{v_{\beta i}^2} \frac{\mathcal{E}_{\gamma i}}{v_{\gamma i}^2}$$

est une constante.

Les différentes ondes acoustiques correspondant à un même vecteur S_x étant trirectangulaires, on en déduit que :

$$\sum_{i=1}^{i=3} \sum \sum \cos^2 |X u_{\alpha i}| \cos^2 |X u_{\beta i}| \cos^2 |X u_{\gamma i}| = 1.$$

En écrivant pour chaque onde $v_\alpha = V_m |S_\alpha|$, et en faisant sortir V_m des signes somme, il vient, pour l'expression de P_3 :

$$P_3 = \frac{|X|^6 f^2 H^2 v^2}{6 m^3 Z} \frac{\mathcal{E}_o^3}{V_m^6} \sum_1^{27} \iiint_{W_{MX}} \frac{d W_{MX}}{|S_\gamma|^2} \iiint_{U_{MR}} \frac{d U_{MR}}{|S_\alpha|^2 |S_\beta|^2} \quad (44)$$

où la valeur $|\mathbf{S}_\gamma|^2$, constante dans la deuxième somme étendue à U_{MR} , qui correspond à des positions de R fixes, est rentrée sous le premier signe somme étendu à W_{MX} .

On a déjà calculé pour P_2 l'expression

$$\iiint_{U_{MR}} \frac{d U_{MR}}{|\mathbf{S}_\alpha|^2 |\mathbf{S}_\beta|^2} \cdot \quad (35)$$

Soit $A_{(R)}$ la valeur de cette expression qui ne dépend que de la position du point R dans le réseau réciproque.

On peut admettre en première approximation que $A_{(R)}$ ne dépend que de la distance MR et non plus de la position de R.

On peut ainsi tracer une courbe donnant cette valeur en fonction de MR.

On effectue alors graphiquement l'intégration :

$$\iiint_{W_{MX}} A_{(R)} \frac{d W_{MX}}{|\mathbf{S}_\gamma|^2} \quad (42)$$

pour chacun des 27 nœuds ayant un volume commun W_{MX} entre leur deuxième zone et la première zone centrée sur X, ce qui donne finalement la valeur de l'expression :

$$B_{(X)} = \sum_1^{27} \iiint_{W_{MX}} \frac{d W_{MX}}{|\mathbf{S}_\gamma|^2} \iiint_{U_{MR}} \frac{d U_{MR}}{|\mathbf{S}_\alpha|^2 |\mathbf{S}_\beta|^2} \quad (43)$$

pour une position déterminée du pôle de diffusion X.

Il est évident que les positions choisies pour X le sont de telle manière que les conditions de symétrie jouent pour les différents nœuds M, certains d'entre eux donnant des contributions identiques.

C'est ainsi que pour des positions du point X placées suivant l'axe quaternaire $[001]$, les contributions des nœuds

tels que 113 , $\bar{1}13$, $1\bar{1}3$ et $\bar{1}\bar{1}3$ sont identiques, ainsi que celles des nœuds tels que 022 , $0\bar{2}2$, 202 et $\bar{2}02$.

D'autre part, il suffit de faire les calculs pour différentes positions de X sur un rayon de la zone de centre 004 par exemple. En effet l'expression (43) ne dépendant, avec les approximations choisies, que de la distance MX , sera la

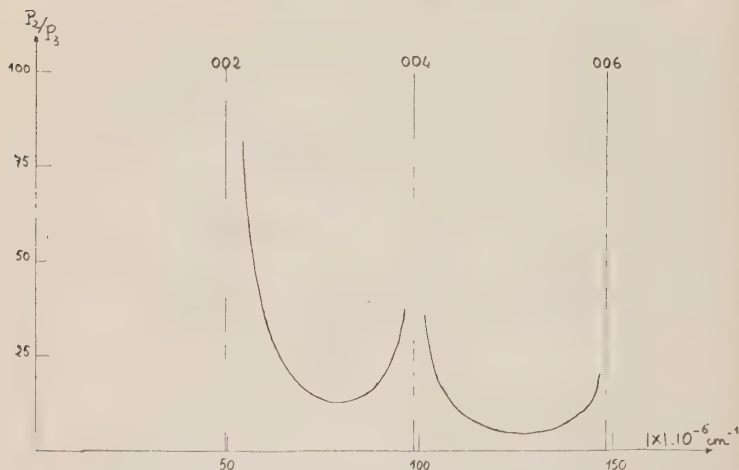


FIG. 38. — Valeur du rapport P_2/P_3 pour des positions du pôle X sur l'axe $00l$ du réseau réciproque.

même pour toutes les positions de X correspondant à la même distance.

On peut alors, soit effectuer directement l'expression (44) et obtenir la valeur de P_3 , soit faire le rapport P_2/P_3 .

En prenant la valeur de P_2 définie dans l'équation (34), on obtient en effet pour valeur du rapport P_2/P_3 :

$$\frac{P_2}{P_3} = \frac{1}{|X|^2} \frac{3m V_m}{\epsilon_0 v} \frac{A(X)}{B(X)} \quad (44)$$

dans laquelle $\frac{3m V_m^2}{\epsilon_0 v}$ est une constante.

On voit donc que pour deux positions *homologues* de X dans deux zones différentes, P_2/P_3 varie comme $1/|X|^2$.

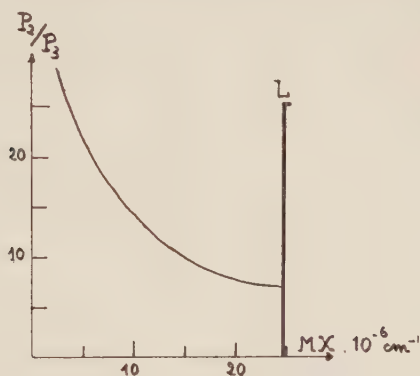


FIG. 39. — Valeur du rapport P_2/P_3 pour des positions du pôle joignant le nœud 004 au nœud 024.

Les résultats sont donnés dans les courbes de figures 38 et 39, la première, relative à des positions de X se déplaçant suivant l'axe quaternaire $[001]$ passant par l'origine I du

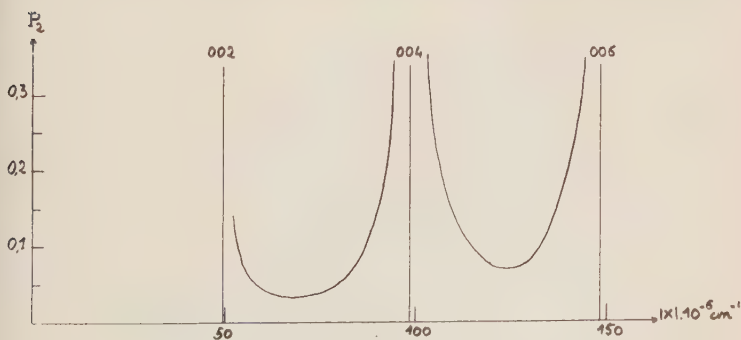


FIG. 40. — Valeur de P_2 pour X se déplaçant sur l'axe 001 du réseau réciproque.

réseau réciproque, la seconde pour l'axe quaternaire passant par le nœud 004 et joignant le nœud 024.

Enfin les courbes des figures 40, 41 et 42, donnent di-

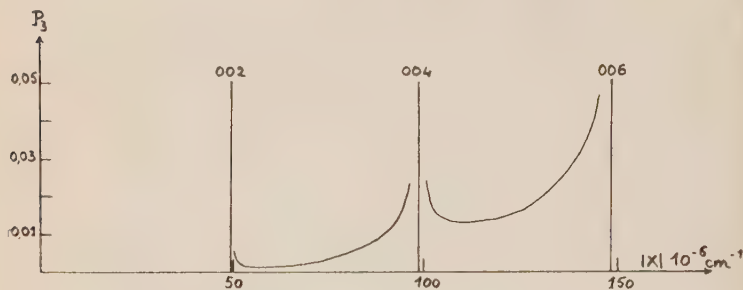


FIG. 41. — Valeur de P_2 pour X se déplaçant sur l'axe 001 du réseau réciproque.

rectement la valeur de P_2 et de P_3 en fonction de la position du pôle de diffusion dans l'espace réciproque, soit suivant l'axe [001] (fig. 40 et 41), soit suivant l'axe perpendiculaire passant par le nœud 004 (fig. 42).

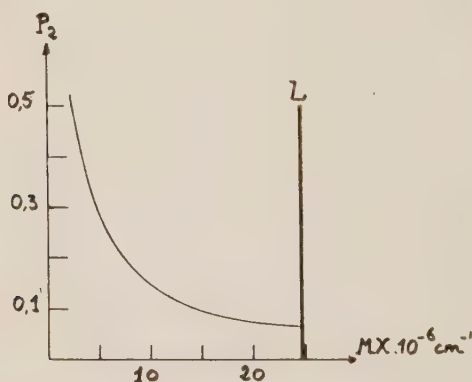


FIG. 42. — Valeur de P_3 pour X se déplaçant sur la droite joignant, dans le réseau réciproque, les nœuds 004-024.

Remarques.

On voit sur les courbes 40 et 41, que les pouvoirs diffusants des deuxième et troisième ordres ne montrent pas d'effets de « pics » analogues à ceux du pouvoir diffusant global, dans le passage d'une zone à l'autre suivant la direction $[001]$ (fig. 12).

Ceci n'a rien d'étonnant. Nous verrons en effet que cet effet de pic correspond à un véritable effondrement des vitesses des ondes acoustiques longitudinales lorsque leur vecteur d'onde devient égal au rayon de la zone, c'est-à-dire que leur longueur d'onde s'approche de la valeur limite correspondant à la maille. Or pour le calcul de P_2 et de P_3 nous avons négligé la dispersion des vitesses en prenant une vitesse moyenne V_m indépendante de la valeur de S .

Il est donc certain que nos valeurs de P_2 et de P_3 sont erronées. Elles sont notamment trop faibles aux limites des zones.

Cependant ce pic doit être beaucoup moins marqué pour ces ondes que pour celles du premier ordre, par suite de l'effet de moyenne dû aux 8 nœuds intervenant dans le calcul de P_2 , aux 27 intervenant dans le calcul de P_3 .

Alors que pour l'évaluation de P_1 , dans le cas où le pôle X se trouve à la limite d'une zone, seules les ondes acoustiques ayant un vecteur de propagation S_x voisin du vecteur limite, interviennent, et entraînent ainsi, par suite de leur faible vitesse, une augmentation notable de P_1 , le pôle X ne peut être à la fois à la limite des 8 ou 27 zones intervenant dans les ondes du 2^e ou du 3^e ordre. L'augmentation des pouvoirs diffusants due à l'effondrement des vitesses pour les ondes correspondant aux grandes valeurs de S sera en quelque sorte noyé dans l'effet global.

Nous avons essayé de recalculer les valeurs de P_2 en faisant intervenir cette dispersion des vitesses, et en calculant, assez arbitrairement d'ailleurs, une vitesse moyenne pour chaque valeur du vecteur de propagation.

Les calculs deviennent de ce fait beaucoup plus compliqués, et les résultats obtenus ne semblent pas plus probants. Nous avons donc conservé les valeurs de P_2 et P_3 obtenues sans dispersion de vitesses.

Les valeurs de P_3 restent très faibles tant que $|X|$ ne dépasse pas une certaine valeur. Sur le tableau général des résultats, nous ne les avons portées qu'à partir du moment où elles dépassent 0,01.

Au contraire on ne peut *en aucun cas* négliger les valeurs de P_2 . On voit en effet que dans la zone 006 celles-ci deviennent par moment sensiblement égales à P_1 .

*
* *

En considérant toutes les corrections que nous venons de passer en revue, on voit que l'on est limité, pour faire des mesures précises, par deux causes d'erreurs différentes.

Pour les faibles valeurs de $|X|$, les valeurs de P_2 et P_3 sont bien négligeables par rapport à celles de P_1 , mais les valeurs de P_c sont mal connues, et les angles a ou b deviennent petits, nécessitant des monocristaux de grandes tailles et entraînant des corrections importantes pour Δr .

Pour de grandes valeurs de $|X|$ au contraire, les valeurs des pouvoirs diffusants P_2 et P_3 ainsi que celles de P_c deviennent notables ; comme elles ne sont connues qu'avec une faible précision, les valeurs de P_1 , obtenues par différence, seront entachées d'erreurs très importantes.

Les meilleures mesures se placent au voisinage des zones 002 et 004.

QUATRIÈME PARTIE

DÉTERMINATION DES VITESSES DES ONDES ACOUSTIQUES

1° Obtention des pouvoirs diffusants du premier ordre.

Le pouvoir diffusant global moyen P_{gm} obtenu après correction de Δr est corrigé du facteur de divergence, donnant ainsi le pouvoir diffusant global vrai, P_{gv} , relatif au point moyen du domaine de divergence.

En retranchant le pouvoir diffusant d'effet Compton P_c on obtient le pouvoir diffusant d'agitation thermique P_a .

On retranche alors successivement le pouvoir diffusant du deuxième ordre P_2 , puis celui du troisième, P_3 , et l'on obtient ainsi le pouvoir diffusant du premier ordre P_1 , qui correspond uniquement aux ondes acoustiques ayant échangé un phonon avec les photons incidents.

1° Pôle de diffusion sur l'axe $[001]$ du réseau réciproque.

Le tableau I résume les différentes opérations effectuées pour l'obtention des pouvoirs diffusants du 1^{er} ordre correspondant à des positions du pôle de diffusion se déplaçant sur l'axe $[001]$ du réseau réciproque depuis le nœud 002 ($|\mathbf{X}| = 49,38.10^6 \text{ cm.}^{-1}$) jusqu'au nœud 006 ($|\mathbf{X}| = 148,14.10^6 \text{ cm.}^{-1}$) (fig. 11).

La première colonne indique la valeur du vecteur de diffusion $|\mathbf{X}|$.

La deuxième, celle du vecteur $|\mathbf{S}| = M\mathbf{X}$, pris à partir du nœud M dans la première zone duquel se place le pôle X.

La troisième donne la valeur de P_{gm} , corrigé de Δr .

Le quatrième donne la valeur du facteur de divergence f_d tel qu'il a été défini au paragraphe E, III^e partie.

La cinquième donne le pouvoir diffusant global vrai

$$P_{gv} = P_{gm} f_d.$$

La sixième colonne donne les valeurs du pouvoir diffusant d'effet Compton P_c déduites des mesures de Laval.

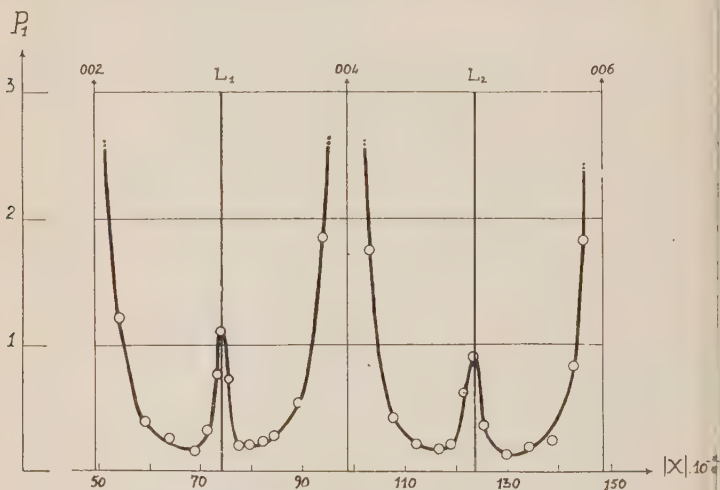


FIG. 43. — Variation de P_1 pour des positions du pôle X se déplaçant sur l'axe 001 du réseau réciproque depuis le nœud 002 jusqu'au nœud 006. L_1 , L_2 limite des zones.

La septième et la huitième colonne indiquent les valeurs des pouvoirs diffusants du deuxième ordre P_2 et du troisième ordre P_3 . Ces derniers n'ont été portés que lorsqu'ils atteignaient 0,01.

La neuvième colonne donne la somme $P_c + P_2 + P_3$.

La dixième donne enfin la valeur de P_1 .

Ces résultats sont également représentés sur la courbe de la figure 43. L'allure de la variation de P_1 avec $|X|$ est la

même que celle de P_{gm} (fig. 12) ; seules les ordonnées diffèrent.

On remarquera néanmoins que l'effet de « pic » est encore exagéré, par suite des valeurs supérieures à 1 du facteur de divergence correspondant à ces positions et qui compensent largement la diminution due aux différents termes P_c , P_2 et P_3 .

Le rapport de deux valeurs de P_1 pour des positions homologues de X , relatives à deux zones différentes, est, d'après (28)

$$\frac{P_1}{P'_1} = \frac{|X|^2 f^2 H^2}{|X'|^2 f'^2 H'^2}.$$

Pour les valeurs aux limites des zones 002 — 004 et 004 — 006, le calcul donne :

$$\frac{P_1}{P'_1} = 1,35.$$

Ce nombre est en bon accord avec le rapport $\frac{1,11}{0,91} = 1,22$ donné par nos résultats expérimentaux. Ceci semble donc prouver que l'harmonique 2 n'est pas venu troubler nos mesures, la loi de décroissance des intensités de réflexions sélectives étant différente de celle de la diffusion du premier ordre.

2° Pôle de diffusion sur l'axe joignant les nœuds 004 et 024.

Les tableaux II A et II B résument également les différentes opérations effectuées pour obtenir les pouvoirs diffusants du premier ordre correspondant à des positions du pôle de diffusion placées sur l'axe quaternaire joignant le nœud 004 du réseau réciproque avec les nœuds voisins 024 et $0\bar{2}4$ (fig. 13).

Nos mesures ont été effectuées symétriquement par rapport à ce nœud 004.

Le tableau II A donne séparément les résultats de P_{gv} , f_d et P_{gv} pour différentes positions du point X symétriques par rapport au nœud 004, correspondant donc à la même valeur du vecteur d'onde $S = MX$.

Les résultats groupés sous la dénomination $D - D_0 > 0$ correspondent aux mesures pour lesquelles la position angulaire du porte-cristal (D) était supérieure à celle correspondant à la

réflexion sélective (D_0), les résultats groupés sous la dénomination $D - D_0 < 0$ correspondent au cas inverse.

La dernière colonne du tableau II A

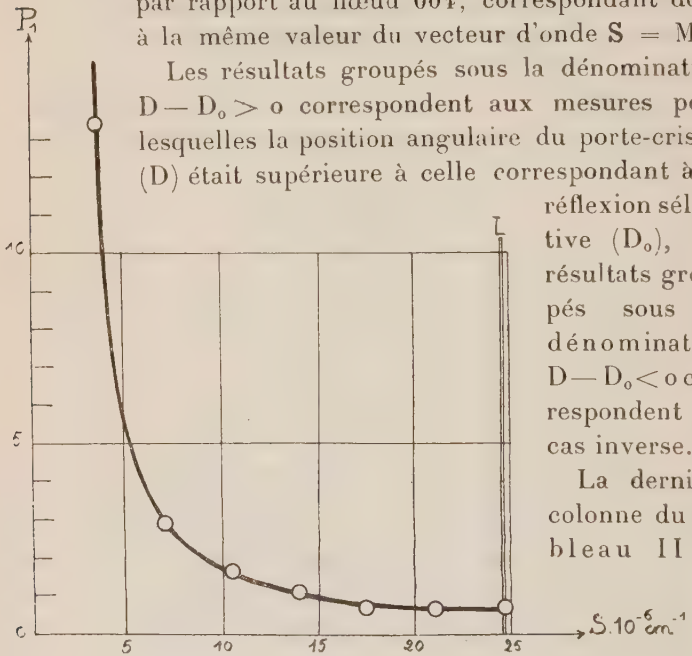


FIG. 44. — Variation de P_1 pour des positions du pôle X se déplaçant dans le réseau réciproque, sur la droite joignant les nœuds 004-024. L limite de la zone.

donne la valeur de P_{gv} moyenne des deux séries de mesures précédentes.

Le tableau II B reprend la suite des opérations, à partir de cette valeur moyenne P_{gv} ; évaluation de P_c , de P_2 , de P_3 , obtention de P_1 .

Ces résultats sont représentés sur la courbe de la figure 44. Comme dans le cas de P_{gm} (fig. 14) on ne note ici aucun effet de pic au passage de la zone 004 à la zone 024. D'autre part les valeurs du pouvoir diffusant sont plus fortes que dans le cas précédent.

2° Calcul des vitesses des ondes longitudinales.

La valeur du pouvoir diffusant du premier ordre est donnée par l'équation générale :

$$P_1 = \frac{|\mathbf{X}|^2 f^2 H^2}{m Z} \sum_{i=1}^{i=3} \frac{C_{\alpha_i}}{v_{\alpha_i}^2} \cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_{\alpha_i}|. \quad (45)$$

Pour une position du pôle X sur l'axe [001] du réseau réciproque, le vecteur \mathbf{IX} est confondu avec le vecteur \mathbf{IM}

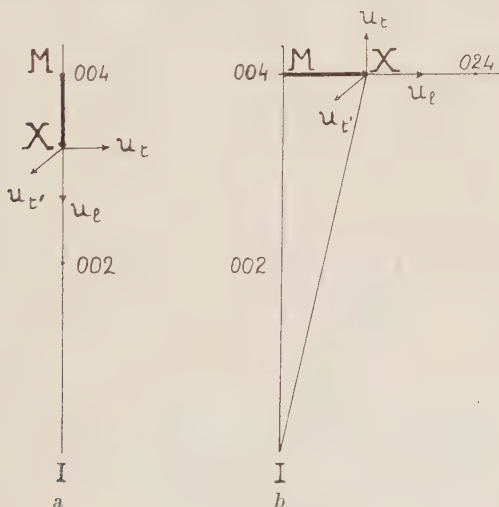


FIG. 15. — Positions respectives des trois ondes acoustiques et du vecteur de diffusion pour le calcul
a) des vitesses des ondes longitudinales,
b) des vitesses des ondes transversales.

(fig. 45 a). Sur les trois ondes qui correspondent au vecteur de propagation $\mathbf{S} = \mathbf{MX}$, seule l'onde longitudinale, d'amplitude u_l , confondue avec le vecteur \mathbf{IX} , contribuera à la diffusion, le terme correspondant $\cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_l|$ étant égal à l'unité dans l'expression (45).

Au contraire les deux ondes transversales u_t et u_t' , perpendiculaires au vecteur de diffusion, donneront un $\cos^2 |\mathbf{X} \mathbf{u}_t|$ nul.

On voit ainsi que, dans une telle mesure, sur les 3 N ondes d'agitation thermique qui se propagent dans le cristal, on isole la contribution d'une et d'une seule onde longitudinale.

Si ξ_α est l'énergie relative à cette onde α , ν_α sa fréquence, on en tire :

$$P_1 = \frac{|\mathbf{X}|^2 f^2 H^2}{Z m} \frac{\xi_\alpha}{\nu_\alpha^2} \quad (46)$$

D'où en remplaçant ν_α par $V_1 |\mathbf{S}_\alpha|$ on obtient pour expression de la vitesse de cette onde longitudinale :

$$V_1 = \frac{|\mathbf{X}| f H}{|\mathbf{S}|} \sqrt{\frac{\xi_\alpha}{P_1 m Z}} \quad (47)$$

Dans cette expression, $|\mathbf{X}|$ est déterminé par les conditions géométriques de la photométrie, $|\mathbf{S}|$ est le module du vecteur de propagation obtenu par différence

$$|\mathbf{S}| = \mathbf{IM} - \mathbf{IX}.$$

Le nœud M étant celui dont la première zone contient le pôle de diffusion : f est le facteur de structure atomique, calculé à partir des valeurs données par James et Brindley (12), H est le facteur de Debye,

$$H = \exp. \left[-B \left(\frac{\sin \varphi}{\lambda} \right)^2 \right] \quad \text{où} \quad B = \frac{6 h^2}{m k \Theta} \left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{x} \right]$$

dans lequel Θ est la température caractéristique de l'aluminium, ici 398°K ; $x = \frac{\Theta}{T} = 1,37$ pour nos expériences effectuées à température ordinaire ($T = 290^\circ\text{K}$);

$$\left[\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{x} \right]$$

une fonction de x dont les valeurs sont données dans les « Internationale Tabellen » et qui est égale, dans nos expériences à 0,768; h est la constante de Planck; k , celle de Boltzmann; et m , la masse de l'atome d'aluminium.

L'énergie ξ_x de l'onde acoustique est donnée par la formule générale (26).

Z est le nombre atomique de l'aluminium, soit 13.

Le calcul de V_1 se fait par approximations successives.

On part d'abord d'une valeur de $\xi_x = \xi_0$ définie par l'équipartition de l'énergie

$$\xi_0 = kT = 4,00 \cdot 10^{-14} \text{ ergs.}$$

Cette valeur permet de tirer une première valeur V_{10} et donc de v_{10} . En reportant celle-ci dans l'équation (26) on obtient une nouvelle valeur de ξ_x qui redonne, à son tour, une nouvelle valeur de V_1 , la correction devant dans certains cas s'appliquer une nouvelle fois.

La fréquence des ondes acoustiques longitudinales ne dépasse pas $90 \cdot 10^{11}$. Dans ce cas le rapport $h\nu/kT$ est égal à 1,43 et le rapport $\xi_x/\xi_0 = 1,16$. L'absence de cette correction de non-équipartition d'énergie entraînerait donc des erreurs pouvant aller jusqu'à 8% pour l'estimation des vitesses des ondes longitudinales.

Les résultats obtenus ont été portés dans le tableau général I.

Dans la onzième colonne, on a donné la valeur de V_{10} directement obtenue en supposant l'équipartition de l'énergie.

Dans la douzième colonne, la valeur de ξ/ξ_0 tirée de la valeur de v_{10} qui correspond à cette vitesse.

Enfin dans les treizième et quatorzième colonnes, nous

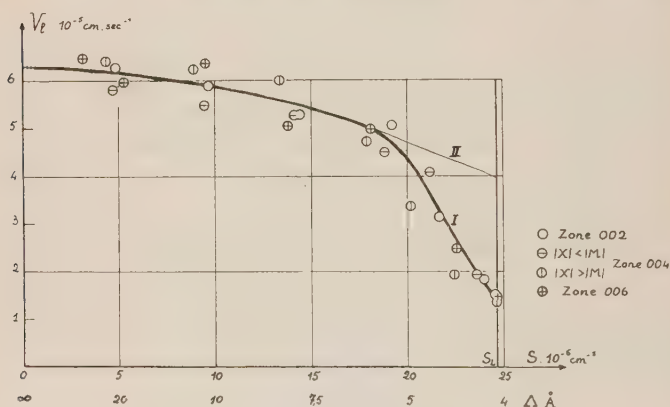


FIG. 46. — Variation de la vitesse des ondes longitudinales avec le vecteur d'onde S . S_L , vecteur d'onde limite.

Les différents points correspondent à des mesures effectuées dans différentes zones.

Courbe I, dispersion des vitesses suivant une loi de dispersion des fréquences sinusoïdale.

Courbe II, courbe expérimentale.

avons porté les valeurs définitives de V_1 et de v_1 corrigées de la non-équiartition de l'énergie.

Ces nombres ont été reportés sur la figure 46 dans laquelle on a porté en abscisse, non pas la valeur du vecteur de diffusion $|\mathbf{X}|$, mais celle du vecteur de propagation de l'onde longitudinale $|\mathbf{S}| = \mathbf{MX}$. Les nombres obtenus dans les trois zones doivent donc se grouper sur une même courbe, et c'est ce qui est relativement bien réalisé (courbe I de la

figure), si l'on tient compte des nombreuses corrections et des facteurs d'incertitude qui jalonnent nos calculs.

Nous avons également porté en dessous des valeurs de $|\mathbf{S}|$, les valeurs des $\Lambda = \frac{1}{S}$ des ondes acoustiques longitudinales considérées.

On remarquera sur cette courbe les particularités suivantes.

La vitesse des ondes acoustiques n'est pas constante. Elle diminue lorsque la longueur d'onde diminue. Après une décroissance lente, il se produit un véritable effondrement de ces vitesses longitudinales dès que la longueur d'onde tombe au-dessous de 5 \AA environ ($|\mathbf{S}| = 20.10^6 \text{ cm}^{-1}$).

Extrapolée pour les longueurs d'onde infinies, c'est-à-dire pour $|\mathbf{S}| = 0$, cette courbe doit redonner la valeur de la vitesse des ondes longitudinales pour le son ou les vibrations mécaniques, mais il serait cependant vain de vouloir obtenir par ce procédé une mesure précise de cette vitesse.

La seule valeur de V_1 , obtenue à partir de mesures mécaniques, a été donnée par Goens (11). Elle est de $V_1 = 6,30.10^5 \text{ cm/sec}$. On voit que rien ne s'oppose à ce que notre courbe, extrapolée pour $|\mathbf{S}| = 0$, passe par cette ordonnée à l'origine.

Il est intéressant de comparer cette courbe expérimentale avec une courbe théorique qui correspond à une dispersion des vitesses telle que la dispersion des fréquences qui en résulte soit sinusoïdale en fonction du vecteur de propagation.

On peut donc poser pour la fréquence correspondant à un vecteur de propagation $|\mathbf{S}|$ donné :

$$\nu = \nu_0 \sin \frac{|\mathbf{S}|}{|\mathbf{S}_L|} \frac{\pi}{2} \quad (48)$$

où $|\mathbf{S}|_L$ représente le vecteur de propagation limite, soit $24,69.10^6 \text{ cm.}^{-1}$.

On en tire la loi de variation de V_1 :

$$V_1 = \frac{1}{|\mathbf{S}|} v_0 \sin \frac{|\mathbf{S}|}{|\mathbf{S}_L|} \frac{\pi}{2}. \quad (49)$$

En prenant pour $|\mathbf{S}| = 0$ la valeur $V_1 = 6.30.10^5 \text{ cm./sec.}$, on en tire la valeur de la constante $v_0 = 99,07.10^{11} \text{ sec}^{-1}$.

Les valeurs de V_1 ainsi calculées sont portées sur la courbe II de la figure 46, et le rapport de la vitesse V_∞ , pour les longueurs d'ondes infinies, à la vitesse V_L pour la longueur d'onde limite est $\frac{V_\infty}{V_L} = \frac{\pi}{2}$.

Cette courbe coïncide avec la courbe expérimentale jusqu'aux valeurs de \mathbf{S} où se produit l'effondrement des vitesses. Nous tirerons plus loin des conclusions relatives à cette divergence pour les faibles longueurs d'ondes acoustiques.

3° Calcul des vitesses des ondes transversales.

Le pôle de diffusion étant placé sur la droite joignant le nœud 004 aux nœuds 024 ou 024 (fig. 45 b) on voit que les trois vibrations correspondant au vecteur de propagation \mathbf{MX} seront, par raison de symétrie, l'une \mathbf{u}_l exactement longitudinale, les deux autres \mathbf{u}_t et $\mathbf{u}_{t'}$ exactement transversales. De plus $\mathbf{u}_{t'}$ est perpendiculaire au plan de la figure, donc au vecteur de diffusion $|\mathbf{X}|$. Elle n'intervient donc pas dans la formule donnant la valeur du pouvoir diffusant du premier ordre (45).

L'angle que fait \mathbf{u}_l avec \mathbf{IX} est voisin de $\pi/2$.

Appelons θ l'angle des vecteurs \mathbf{IX} et \mathbf{IM} , ξ_{xt} l'énergie de l'onde transversale et ξ_{xl} l'énergie de l'onde longitudinale, v_{xt} et v_{xl} les valeurs correspondantes des fréquences.

L'expression (45) devient :

$$P_1 = \frac{|\mathbf{X}|^2 f^2 H^2}{m Z} \left[\frac{\mathcal{E}_{\alpha t}}{\nu_{\alpha t}^2} \cos^2 \hat{z} + \frac{\mathcal{E}_{\alpha l}}{\nu_{\alpha l}^2} \sin^2 \hat{z} \right]. \quad (50)$$

D'où l'on tire la valeur de V_t :

$$V_t = \frac{|\mathbf{X}| f H}{|\mathbf{S}|} \cos \hat{z} \sqrt{\frac{\mathcal{E}_{\alpha t}}{m Z} \times \frac{1}{P_1 - \frac{|\mathbf{X}|^2 f^2 H^2}{m Z} \frac{\mathcal{E}_{\alpha l}}{\nu_{\alpha l}^2} \sin^2 \hat{z}}}. \quad (51)$$

Le calcul s'effectue également par approximations successives.

On suppose pour commencer l'équipartition de l'énergie réalisée, et l'on prend $\mathcal{E}_{\alpha t} = kT$.

Le terme correctif $\frac{|\mathbf{X}|^2 f^2 H^2}{m Z} \frac{\mathcal{E}_{\alpha l}}{\nu_{\alpha l}^2} \sin^2 \hat{z}$, dû à la contribution de l'onde longitudinale u_l , peut s'évaluer facilement à partir des résultats déjà trouvés donnant pour le vecteur $|\mathbf{S}_x|$ considéré la valeur de V_l et partant de $\nu_{\alpha l}$ et de $\mathcal{E}_{\alpha l}$.

Les angles \hat{z} étant d'ailleurs petits (ils n'atteignent 14° qu'à la limite de la zone), ce terme correctif est le plus souvent négligeable par rapport à P_1 .

On obtient ainsi une première valeur V_{t_0} et, par le même procédé que pour les ondes longitudinales, on améliore cette valeur en recalculant l'énergie de l'onde transversale considérée. Dans le tableau II B nous avons porté la valeur de V_{t_0} dans la 9^e colonne, la valeur de $\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$ qui lui correspond, dans la colonne 10, et les valeurs finales de V_t et de ν_t corrigées de la non-équipartition de l'énergie, dans les colonnes 11 et 12.

Ces résultats ont été également portés sur la figure 47 qui représente la dispersion des vitesses des ondes trans-

versales dans l'aluminium pour des longueurs d'ondes allant depuis l'infini jusqu'à la longueur d'onde limite de $4,04 \text{ \AA}$.

On remarque ici, à la différence avec les ondes longitudinales, que l'effondrement des vitesses ne se produit pas quand on arrive aux limites de la zone, et que le rapport

$$\frac{V_{\infty}}{V_L} = \frac{3,0}{1,94} \text{ est très voisin de } \pi/2.$$

Dans le même travail de Goens, cité précédemment

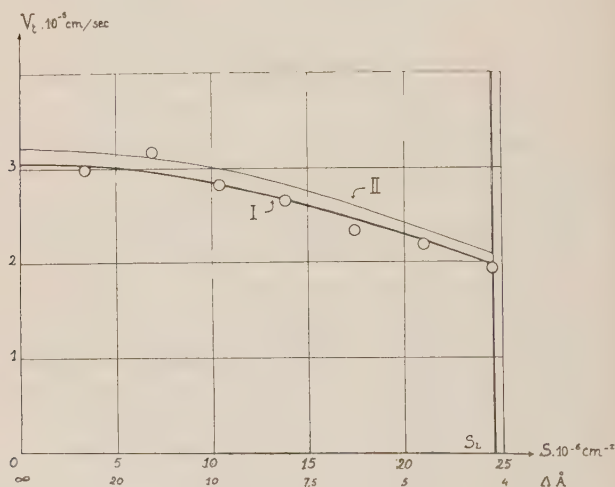


FIG. 47. — Variation de la vitesse des ondes transversales avec le vecteur d'onde S . S_L , vecteur d'onde limite.

Courbe I, dispersion des vitesses correspondant à une loi de dispersion des fréquences sinusoidale, avec V_{∞} (pour $S = 0$) = $3,25 \cdot 10^5 \text{ cm./sec.}$

Courbe II, même type de courbe avec $V_{\infty} = 3,06 \cdot 10^5 \text{ cm./sec.}$

(11), la valeur de la vitesse transversale, déduite des mesures mécaniques, est $V_t = 3,25 \cdot 10^5 \text{ cm./sec.}$

Ce résultat semble à première vue en bon accord avec nos résultats extrapolés pour $|S| = 0$.

Cependant, nous avons représenté sur la figure 47 la courbe théorique correspondant à une dispersion sinusoïdale des fréquences.

$$V_t = \frac{1}{|S|} v_0 \sin \frac{|S|}{|S_L|} \frac{\pi}{2}.$$

Si dans cette formule on prend la valeur de v_0 qui correspond à la valeur pour $|S| = 0$, de $V_t = 3,25.10^5$, on obtient la courbe II qui passe manifestement au-dessus de nos points.

Au contraire, une courbe tracée avec la valeur de $v_0 = 48,1.10^{11}$ est représentée par la courbe I. Cette courbe cadre bien avec nos valeurs expérimentales, c'est elle que nous avons prise comme représentant nos résultats. Or à cette courbe théorique de dispersion sinusoïdale, correspond pour $|S| = 0$, la valeur $V_t = 3,06.10^5$ cm./sec.

Rien ne nous permet évidemment d'assurer que la courbe expérimentale doit se confondre avec une courbe de dispersion sinusoïdale, mais le fait est plus que vraisemblable tout au moins pour les faibles valeurs de $|S|$ et surtout pour les ondes transversales, comme nous le verrons plus loin.

On peut également faire remarquer que les mesures mécaniques qui ont conduit à l'évaluation de cette valeur $V_t = 3,25.10^5$ ont été faites en 1933. Il était à cette époque presque impossible de se procurer de l'aluminium à 99.998 %. Une première cause de l'écart observé pourrait provenir de ce fait, car on sait que les constantes élastiques sont très sensibles à la moindre trace d'impureté.

Il serait intéressant de vérifier, dans de nouvelles mesures mécaniques, cette valeur qu'indique la diffusion des rayons X et qui, dans ce cas particulier et par suite des hypothèses faites, est relativement précise.

1° Dispersion des fréquences des ondes acoustiques.

On peut représenter les résultats des courbes 46 et 47 sous une forme légèrement différente et plus propre à des raisonnements théoriques, en portant en fonction du vecteur

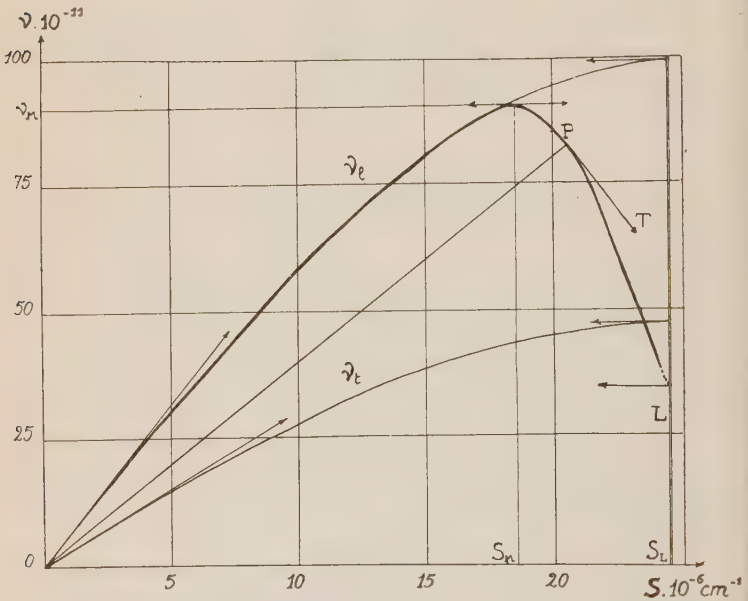


FIG. 48. — Courbes donnant la dispersion des fréquences des ondes longitudinales (ν_l) et transversales (ν_t) avec le vecteur d'onde S .

La courbe ν_t se confond avec une courbe de dispersion sinusoïdale.

La courbe des fréquences longitudinales s'en écarte à partir de la valeur S_M du vecteur d'onde.

de propagation non plus la vitesse de l'onde acoustique considérée, mais bien sa fréquence $\nu = V \cdot |S|$.

Les courbes ainsi obtenues sont portées sur la figure 48, la courbe ν_l étant relative aux ondes longitudinales et la courbe ν_t aux ondes transversales.

Pour un point P quelconque de ces courbes, on peut, assez arbitrairement d'ailleurs, définir la vitesse de phase comme étant le rapport $V = v/|S|$, c'est-à-dire le coefficient angulaire de la droite OP. C'est cette vitesse de phase que nous avons considérée uniquement jusqu'à présent.

Au contraire, le coefficient angulaire de la tangente au point P, ayant pour valeur :

$$d v/d|S| = V + |S| \, dV/d|S| = V - \Lambda \, dV/d\Lambda$$

représente la vitesse de groupe du paquet d'ondes dont les longueurs d'ondes s'étagent entre Λ et $\Lambda + d\Lambda$.

On sait (9), qu'une telle courbe $v = f(|S|)$ doit être périodique en $1/a$, si $2a$ représente l'arête de la maille cubique à faces centrées, car la même courbe de dispersion se reproduit dans chaque zone.

De plus, le centre de la zone étant évidemment centre de symétrie pour toutes les propriétés du cristal, il suffit de la représenter dans l'intervalle $0 - 1/2a$, ce qui correspond à notre figure.

Ces courbes doivent aboutir à l'extrémité de la zone avec une tangente horizontale, la vitesse de groupe devant s'annuler lorsque le vecteur de propagation devient égal au vecteur limite.

Considérons d'abord la courbe de dispersion relative aux ondes transversales.

Nous avons pris pour représenter nos résultats expérimentaux une courbe de dispersion des vitesses théorique correspondant à une dispersion sinusoïdale (courbe I, fig. 47).

Nous retrouvons donc cette courbe de fréquence sinusoïdale ayant comme valeur à la limite de la zone $48,1 \cdot 10^{11}$.

La tangente à l'origine nous redonne la valeur

$V = 3,06.10^5$ cm./sec. de la vitesse des ondes transversales pour les très grandes longueurs d'ondes.

Quelle est la conséquence théorique d'une telle courbe de dispersion sinusoïdale ?

Dans le cristal, chaque atome est soumis de la part de ses voisins à des forces, d'ailleurs complexes, dont la résultante tend à le ramener à sa position d'équilibre quand il en est écarté. De plus, l'existence même des discontinuités existant entre les atomes entraîne une dispersion des vitesses et des fréquences avec le vecteur d'onde. Ce n'est que dans le cas où la longueur d'onde est grande devant les distances atomiques que l'on peut assimiler le cristal à un continuum et retrouver une loi de propagation à vitesse constante.

Dans le cas d'une file d'atomes unidimensionnelle, où la translation a une valeur a , un calcul simple et classique (9) montre que les fréquences des ondes qui peuvent se propager suivent une loi de dispersion de la forme :

$$m \pi^2 v^2 = \sum_n G_n \sin^2 \frac{|\mathbf{S}|}{|\mathbf{S}_L|} \frac{\pi}{2} \quad (52)$$

dans laquelle G_n représente la dérivée seconde $\frac{\partial^2 W_n}{\partial r^2}$ de l'énergie d'interaction d'un atome avec son nième voisin pour le déplacement ∂r considéré, déplacement qui est ici transversal.

Si l'on ne considère que les actions entre voisins rapprochés, négligeant les termes $\frac{\partial^2 W_n}{\partial r^2}$ par rapport à $\frac{\partial^2 W_1}{\partial r^2}$, on retrouve la loi de dispersion sinusoïdale :

$$v = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{G_1}{m}} \sin \frac{|\mathbf{S}|}{|\mathbf{S}_L|} \frac{\pi}{2}. \quad (53)$$

On peut, en première approximation, considérer qu'il en va de même pour le réseau à trois dimensions que constitue le cristal, et pour les vecteurs de propagation considérés. En effet, les plans d'ondes acoustiques coïncidant avec des plans réticulaires, glissent dans le cas des ondes transversales, en bloc les uns par rapport aux autres.

La loi de dispersion sinusoïdale expérimentalement trouvée semble donc indiquer que, pour ce type d'ondes, *seules les actions entre plans immédiatement voisins sont à considérer*, ou, ce qui revient au même, que dans le calcul des interactions entre atomes, ne seront à considérer que les termes dus aux plus proches voisins, les dérivées partielles $\frac{\partial^2 W_n}{\partial r^2}$ qui entrent dans le calcul des forces qui s'appliquent à un atome, étant négligeables pour les atomes autres que les 12 premiers voisins.

Au contraire, dans le cas des ondes longitudinales (courbe v_1 , fig. 48) on ne peut plus considérer de dispersion sinusoïdale.

Cette courbe est intéressante à plus d'un titre.

Elle est caractérisée par une fréquence maximum $\nu_M = 90 \times 10^{11}$ correspondant au vecteur d'onde : $S_M = 18,4 \cdot 10^6 \text{ cm.}^{-1}$ (soit environ $S_M = 3/4 S_L$), c'est-à-dire à la longueur d'onde $\Lambda_M = 1/S_M = 5,4 \text{ \AA}$.

La courbe descend ensuite rapidement pour rejoindre, avec une tangente horizontale (non mise en évidence expérimentalement) la limite de la zone, la fréquence limite ν_L étant environ $34 \cdot 10^{11}$, soit approximativement le 1/3 de ν_M .

Il est intéressant de remarquer que pour les ondes acoustiques longitudinales ayant comme vecteur de propagation S_M , la vitesse de phase V , a une valeur donnée, alors que la vitesse de groupe U , s'annule.

Ceci signifie simplement qu'en cet endroit :

$$U = \frac{d v}{d |S|} = V + |S| \frac{d V}{d |S|} = 0.$$

C'est-à-dire :

$$\frac{V}{\Lambda} = \frac{d V}{d \Lambda}. \quad (54)$$

Dans ce cas, pour deux ondes de fréquences voisines, la vitesse de propagation des battements est nulle, si bien qu'il existe dans le cristal des plans réticulaires dont les élongations (longitudinales) sont constamment nulles au cours du temps. Il ne faut pas oublier que ceci ne se produit que pour certaines longueurs d'ondes, et que les autres ondes qui se propagent viendront perturber ce phénomène.

Pour les ondes dont les vecteurs de propagation sont compris entre S_M et S_L , la vitesse de phase décroît lentement alors que la vitesse de groupe prend un signe opposé.

On ne doit pas attacher trop d'importance physique à ce phénomène, car la discontinuité du milieu cristallin rend un peu arbitraire ces différences entre vitesse de phase et vitesse de groupe.

En tout état de cause, on ne peut plus parler de dispersion sinusoïdale. On peut en conclure, sans faire aucune-ment intervenir la forme de la fonction $W_{(r)}$ d'énergie potentielle entre deux atomes distants de r , que dans le cas des ondes longitudinales, les expressions $\frac{\partial^2 W_n}{\partial r^2}$ relatives à des atomes éloignés et formant les n ièmes voisins, ne sont plus négligeables, par rapport aux termes correspondant aux 12 plus proches voisins. Ceci n'est pas contradictoire avec l'hypothèse faite au cours de l'étude des ondes transversales, car les déplacements ∂r sont différents dans les deux cas.

Le fait que la courbe expérimentale des fréquences ne commence à différer de la courbe théorique de dispersion sinusoïdale qu'aux environs du vecteur d'onde $|\mathbf{S}_M|$, montre bien que les termes $\frac{\partial^2 W_n}{\partial r^2}$ ne prennent une importance notable que lorsque la longueur d'onde acoustique devient petite. On conçoit que pour les déplacements longitudinaux des plans réticulaires les uns par rapport aux autres, les actions ne se limitent pas au plan immédiatement voisin, comme dans le cas des déplacements transversaux.

Il est probable qu'une étude mathématique basée sur l'allure de ces deux courbes permettra d'obtenir des renseignements sur la valeur de l'énergie d'interaction intervenant entre les différents atomes du cristal.

Il est non moins probable que dans d'autres cristaux où les types de liaisons sont différents de ceux que l'on a dans les cristaux métalliques les courbes de dispersion obtenues s'avéreront différentes.

5° Dénombrement des vibrations propres.

La première zone a, nous l'avons vu, la forme d'un cuboctaèdre (fig. 9). On peut l'assimiler à une sphère de rayon $R_1 = 24.37.10^6 \text{ cm.}^{-1}$ ayant le même volume.

Les points \mathcal{J} , extrémités des vecteurs de propagation menés à partir du nœud M, centre de la zone, sont au nombre de N ; N représentant le nombre d'atomes de la « maille cinétique » correspondant aux conditions cycliques de Born.

Si, en adoptant ces conditions cycliques, nous avons pris pour maille cinétique une maille semblable à la maille élémentaire, les points \mathcal{J} se répartissent uniformément dans toute la zone avec une densité $\sigma = v. N$.

Le nombre de vecteurs de propagation différents ayant des modules compris entre $|\mathbf{S}|$ et $|\mathbf{S} + d\mathbf{S}|$ sera égal au nombre de points \mathcal{V} compris entre deux sphères de rayon $|\mathbf{S}|$ et $|\mathbf{S} + d\mathbf{S}|$, soit :

$$4 \pi \sigma S^2 dS.$$

A chacun de ces vecteurs correspond une onde longitudinale et deux transversales.

Nous aurons donc pour les ondes longitudinales :

$d\mathcal{N}_l = 4 \pi \sigma S^2 dS$ ondes dont les vecteurs de propagation sont compris entre $|\mathbf{S}|$ et $|\mathbf{S} + d\mathbf{S}|$ et de même :

$d\mathcal{N}_t = 8 \pi \sigma S^2 dS$ ondes transversales.

En tenant compte, dans ces expressions, que :

$$S = \frac{v}{V} \quad dS = d\left(\frac{v}{V}\right) = \frac{1}{U} dv.$$

Il vient :

$$d\mathcal{N}_l = N v \frac{4 \pi v^2}{U_l V_l^2} dv, \text{ ondes longitudinales.}$$

$$d\mathcal{N}_t = N v \frac{8 \pi v^2}{U_t V_t^2} dv, \text{ ondes transversales.}$$

$$d\mathcal{N} = N v 4 \pi \left[\frac{1}{U_l V_l^2} + \frac{2}{U_t V_t^2} \right] v^2 dv, \text{ ondes de fréquences comprises entre } v \text{ et } v + dv.$$

On peut facilement calculer à partir de nos résultats expérimentaux l'allure de ce spectre de fréquence. C'est ce qui a été réalisé dans la figure 49 avec cependant les modifications suivantes :

Nous n'avons pas porté la valeur de $d\mathcal{N}$ mais bien $d\mathcal{N}/N$ c'est-à-dire le rapport du nombre total des vibrations s'éta-

geant entre les fréquences ν et $\nu + d\nu$ au nombre d'atomes de la maille cinétique, et ce, pour une bande de fréquence $d\nu = 10^{11} \text{ sec}^{-1}$.

Cet intervalle $d\nu = 10^{11}$ est certainement un peu grand pour rendre fidèlement compte de la courbe au voisinage de ses variations rapides. Il serait facile de recommencer les calculs en le réduisant, mais la courbe n'en conserverait pas moins ses caractéristiques principales.

En effectuant la somme $\sum_0^{\nu_M} \frac{d\mathcal{H}}{N}$ on doit retrouver 3 puisque le nombre total des vibrations qui se propagent dans le cristal est de $3N$.

Avec nos nombres expérimentaux, nous avons trouvé :

$$\sum_0^{\nu_M} \frac{d\mathcal{H}}{N} = 2,86. \quad (55)$$

L'erreur provient du fait que notre intervalle $d\nu$ est un peu important, que l'intégration graphique s'est faite suivant la méthode des trapèzes et que, vu l'allure de la courbe, les contributions des différentes bandes de fréquence ont été évaluées presque toutes par défaut.

Nous tiendrons compte de cette différence avec le nombre 3 dans le calcul de la chaleur spécifique.

Ce spectre des fréquences obtenu diffère sensiblement du spectre théorique donné par Debye (13), qui ne considérerait qu'une fréquence maximum commune aux trois types d'ondes et définie par l'équation classique :

$$3N = 4\pi N \nu \left[\frac{1}{V_l^3} + \frac{2}{V_t^3} \right] \int_0^{\nu_M} \nu^2 d\nu. \quad (56)$$

Il se rapproche des courbes théoriques prévues par Blackmann en distinguant deux fréquences limites, l'une

$$\frac{dN}{N}$$

0.5

0.5

0.4

0.3

0.2

0.1

25

50

75

100

$\nu \cdot 10^{-11}$

pour les ondes longitudinales, l'autre pour les ondes transversales (14).

Cependant, la courbe de dispersion des ondes longitudinales entraîne une accumulation des fréquences dans la bande comprise entre 34.10^{11} et 48.10^{11} , où l'on a, à la fois, les fréquences des ondes transversales, et celles des ondes longitudinales correspondant à des faibles et à des fortes valeurs de S.

Il y a trois discontinuités dans cette courbe qui se produisent chaque fois que l'une des courbes des fréquences a une tangente horizontale, correspondant ainsi à une vitesse de groupe U nulle.

FIG. 49. — Spectre des fréquences du cristal d'aluminium.

Courbe en pointillé I, relative uniquement aux ondes longitudinales.

Courbe en pointillé II, relative aux ondes transversales.

On remarquera l'accumulation des fréquences dans une bande située sensiblement à la moitié de la fréquence maximum.

La première, pour $\nu_l^L = 34.10^{11}$, correspond à la fréquence limite des ondes longitudinales, la seconde, pour $\nu_l^L = 48,1.10^{11}$, à la fréquence limite des ondes transversales, et la dernière, pour $\nu_l^M = 90.10^{11}$, à la fréquence maximum des ondes longitudinales.

On a porté sur la figure 49 les courbes en pointillé I et II qui sont relatives respectivement aux ondes longitudinales (I) et transversales (II).

Le nombre de vibrations compris dans une bande de fréquence dépendant, non seulement de la vitesse de phase, mais également de la vitesse de groupe U, on comprend que l'allure de la variation de celle-ci influe largement sur les ordonnées relatives des différents pics correspondant à ces discontinuités.

Il est évident qu'en considérant la zone, non plus comme une sphère, mais comme un cuboctaèdre, l'existence de recoins, correspondant à des vecteurs d'ondes limites légèrement différents, ainsi que le fait que les courbes de dispersion dépendent de la direction du vecteur de propagation, produirait un étalement de ces discontinuités et une diminution corrélative de leurs ordonnées.

De nombreuses formules tant théoriques qu'empiriques ont depuis longtemps tenté de fournir la fréquence de vibration maximum ν_M d'un édifice cristallin. Toutes ces formules sont loin de donner des résultats cohérents. Nous citerons néanmoins les résultats des principales :

Formule de Debye :

$$\nu_M = \left(\frac{9}{4\pi v} \right)^{\frac{1}{3}} \left[V_l^{-3} + 2 V_t^{-3} \right]^{-\frac{1}{3}}, \text{ déduite de (56)}$$

Formule de Lindemann :

$$\nu_M = 3,08.10^{12} \frac{T_{f_2}^{\frac{1}{2}}}{M_2^{\frac{1}{2}} V_2^{\frac{1}{3}}} \quad (15, 16)$$

dans laquelle T_f représente la température absolue de fusion du corps, M , son poids atomique et V , son volume atomique.

Formule de Scott :

$$\nu_M = 3,83.10^4 \frac{T_{f2}^{\frac{1}{2}}}{d M^{\frac{1}{2}}} \quad (17)$$

dans laquelle d représente le diamètre atomique.

Formule de Bénédicts :

$$\nu_M = 6,3. 10^{11} \frac{\rho}{M z^{\frac{1}{2}}} \quad (18)$$

dans laquelle ρ est la densité, z le coefficient de dilatation cubique, M le poids atomique.

Le tableau, ci-dessous, donne, dans le cas de l'aluminium, les valeurs des différents nombres ν_M obtenus par ces différentes formules.

DEBYE	LINDEMANN	SCOTT	BÉNÉDICKS	RAYONS X
108.10 ¹¹	84.10 ¹¹	89.10 ¹¹	78,6.10 ¹¹	90 × 10 ¹¹

On voit que seule l'étude aux rayons X permet d'obtenir, sans aucune déformation du métal, le spectre complet des fréquences, depuis les longueurs d'ondes infinies, jusqu'à la longueur d'onde limite, et notamment la fréquence, maximum ν_M .

6° Calcul de la chaleur spécifique de l'aluminium.

On peut maintenant calculer la chaleur spécifique à volume constant de l'aluminium à la température ordinaire (température de nos expériences).

On sait que l'énergie \mathcal{E} d'une vibration de fréquence ν_α est donnée par la formule de Planck :

$$\mathcal{E}_\alpha = h \nu_\alpha \left[\frac{1}{\exp \left(\frac{h \nu_\alpha}{k T} \right) - 1} + \frac{1}{2} \right]. \quad (57)$$

L'énergie totale d'agitation thermique sera donc pour une maille cinétique contenant N atomes :

$$\mathcal{U} = \sum_0^{\nu_M} (d\mathcal{N}_l + d\mathcal{N}_t) \mathcal{E}_\alpha. \quad (58)$$

La capacité calorifique à volume constant de cette maille cinétique, $\mathcal{M}c_v$, est donnée par :

$$\mathcal{M}c_v = \frac{d\mathcal{U}}{dT}.$$

En première approximation, on peut considérer que, pour une faible variation de température, le spectre des fréquences ne varie pas, si bien que :

$$\frac{d}{dT} (d\mathcal{N}_l + d\mathcal{N}_t) = \frac{d}{dT} \left(\frac{d\mathcal{N}}{N} \right) = 0.$$

On trouve facilement à partir de (57) :

$$\frac{d\mathcal{E}_\alpha}{dT} = \frac{h^2 \nu^2}{k T^2} \frac{\exp \left(\frac{h \nu}{k T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{h \nu}{k T} \right) - 1 \right]^2}. \quad (59)$$

Si bien que :

$$\mathcal{M}c_v = N k \cdot \sum_0^{\nu_M} \frac{d\mathcal{N}}{N} \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} \frac{\exp \left(\frac{h \nu}{k T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{h \nu}{k T} \right) - 1 \right]^2}. \quad (60)$$

Nous avons fait ce calcul en nous servant des résultats déjà obtenus pour l'évaluation des quotients $\frac{d\mathcal{H}}{N}$ et pour des bandes de fréquence de 10^{11} de large.

On trouve alors :

$$\sum_0^{\nu_M} \frac{d\mathcal{H}}{N} \frac{h^2 \nu^2}{k^2 T^2} \frac{\exp \left(\frac{h \nu}{k T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{h \nu}{k T} \right) - 1 \right]^2} = 2,769.$$

D'où :

$$c_v = 0,2008.$$

Mais ceci correspondait à des nombres $\frac{d\mathcal{H}}{N}$ tels que leurs sommes soient égales à 2,86 et non 3, par suite de l'évaluation par défaut de notre intégration graphique.

On peut admettre que cette erreur par défaut est la même pour toutes les bandes de fréquences, si bien que le résultat final doit être multiplié par $\frac{3}{2,86}$, donnant ainsi :

$$c_v = 0,2008 \times \frac{3}{2,86} = 0,214.$$

Le nombre trouvé dans la littérature pour la chaleur spécifique à pression constante de l'aluminium à 20° est :

$$c_p = 0,214.$$

On peut passer facilement de l'une à l'autre par les relations thermodynamiques classiques :

$$c_p - c_v = - \frac{T}{M J} \frac{(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial P)_T} = - \frac{T}{J} \frac{\alpha^2}{\chi \rho}$$

où α représente le coefficient de dilatation cubique ;

χ le coefficient de compressibilité ;

J l'équivalent mécanique de la calorie.

Avec les nombres admis pour ces différentes valeurs, on trouve :

$$c_p - c_v = 0,0084.$$

D'où finalement $c_v = 0,206$ au lieu de la valeur $0,211$ obtenue par les rayons X.

L'accord n'est pas parfait, par suite des facteurs d'incertitude et des hypothèses simplificatrices faites ; il est néanmoins satisfaisant.

Une formule théorique donnant la variation de la chaleur spécifique en fonction de la température et négligeant la dispersion des fréquences ne peut donc être qu'illusoire. Au contraire, en partant des courbes de dispersion de fréquences obtenues expérimentalement, on doit pouvoir tirer la valeur des énergies d'interaction entre les atomes. Connaissant le coefficient de dilatation thermique, lequel peut d'ailleurs être relié à ces interactions, on pourra alors obtenir à toutes températures le spectre des fréquences des ondes acoustiques, d'où il sera facile, en utilisant la formule de Planck, de retrouver la loi de variation de c_v avec la température.

Il faut néanmoins réaliser que toute notre étude n'a porté que sur les ondes acoustiques dont les vecteurs de propagations coïncident avec un axe quaternaire du cristal.

Pour toute autre direction, il existe certainement d'autres lois de dispersion, et la symétrie sphérique que nous avons implicitement supposée pour les ondes acoustiques n'est qu'une première approximation, d'ailleurs assez justifiée, comme le montre le bon accord de la chaleur spécifique trouvée avec la valeur expérimentale.

Le problème complet, bien que théoriquement possible, sera donc d'un maniement extrêmement complexe. Il est néanmoins remarquable qu'à partir de mesures de diffusion

de rayons X, et à l'aide d'une théorie relativement facile à manier, on puisse arriver à d'aussi bons résultats dans l'évaluation des vitesses des ondes acoustiques, de leur dispersion, et des chaleurs spécifiques.

*
* *

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie de la Faculté des Sciences de Paris, sous la haute direction de M. Ch. MAUGUIN, membre de l'Institut. Je le prie de bien vouloir trouver ici le témoignage de ma grande reconnaissance pour la bienveillance qu'il n'a cessé de me prodiguer. Je remercie également M. J. WYART, professeur à la Faculté des Sciences, pour les nombreux conseils dont il m'a fait bénéficier; enfin ma gratitude va tout spécialement à M. J. LAVAL, maître de Conférences, qui m'a initié à ce genre de recherches qui lui doivent tant, et auprès de qui j'ai trouvé en toutes circonstances l'appui le plus amical et le plus éclairé.

TABLEAU II A

ZONE 004								
X × 10 ⁻⁶	S × 10 ⁻⁶	D - D ₀ > 0			D - D ₀ < 0			P _{gv} moyen
		P _{gm}	f _d	P _{gv}	P _{gm}	f _d	P _{gv}	
RÉFLEXION SÉLECTIVE								
98,76	0,00	12,7	1,10	14,0	14,1	1,06	14,9	14,45
98,82	3,45	3,99	0,97	3,87	3,76	0,98	3,65	3,76
99,00	6,91	2,44	1,00	2,44	2,38	1,00	2,38	2,41
99,30	10,38	1,80	1,00	1,80	1,76	1,00	1,76	1,78
99,73	13,88	1,43	1,00	1,43	1,37	1,00	1,37	1,40
100,30	17,41	1,38	1,00	1,38	—	—	—	1,38
100,95	20,99	1,36	1,00	1,36	—	—	—	1,36
101,15	24,62							

TABLEAU II B

ZONE 004											
X $\times 10^{-6}$	S $\times 10^{-6}$	P_{gv}	P_c	P_2	P_3	$P_c + P_2 + P_3$	P_1	V_{10} $\times 10^{-5}$	$\mathcal{E}/\mathcal{E}_0$	V_l $\times 10^{-5}$	v_l $\times 10^{-14}$
98,76	0,00	RÉFLEXION SÉLECTIVE									
98,82	3,45	14,45	0,62	0,43	0,01	1,06	13,39	2,96	1,003	2,97	10,25
99,00	6,91	3,76	0,62	0,21	0,01	0,84	2,92	3,14	1,011	3,16	21,85
99,30	10,38	2,41	0,62	0,14	0,01	0,77	1,64	2,80	1,019	2,83	29,40
99,73	13,88	1,78	0,62	0,10	0,01	0,73	1,05	2,63	1,030	2,67	37,10
100,30	17,41	1,40	0,63	0,08	0,01	0,72	0,68	2,30	1,037	2,34	40,70
100,95	20,99	1,38	0,63	0,07	0,01	0,71	0,67	2,16	1,048	2,21	46,50
101,15	24,62	1,36	0,63	0,06	0,01	0,70	0,66	1,89	1,050	1,94	47,80

LISTE DES SYMBOLES UTILISÉS

a	arête de la maille cubique à faces centrées de l'aluminium
a_i	translation fondamentale de la maille
α	angle de rencontre du faisceau incident avec la face cristalline
A_i	translation fondamentale du réseau réciproque
\mathcal{A}	aire de la section droite du domaine de divergence
b	angle de départ du faisceau diffusé avec la face cristalline
c_p	chaleur spécifique à pression constante
c_v	chaleur spécifique à volume constant
c	vitesse de la lumière
d_m	déplacement de l'atome m de sa position d'équilibre
e	énergie du faisceau diffusé
e	charge de l'électron
E	énergie du faisceau incident
ξ_0	énergie moyenne d'agitation thermique $= kT$
ξ_{α_i}	énergie de l'onde élastique de fréquence ν_{α_i}
f	facteur de structure atomique
f_d	facteur de divergence
h	demi-hauteur de la fente en hauteur de la chambre d'ionisation
h	constante de Planck
H	facteur de Debye
\mathcal{H}	hauteur du domaine de divergence
i_d	intensité du courant d'ionisation dû au faisceau diffusé
\mathcal{I}_0	intensité du courant d'ionisation dû au faisceau incident
$\mathcal{I}_1, \mathcal{I}_2, \mathcal{I}_3$	intensité des faisceaux diffusés du premier, second et troisième ordre.

l	origine du réseau réciproque
k	constante de Boltzmann
l	demi-largeur de la fente en largeur de la chambre d'ionisation
l_1	translation fondamentale de la maille cinétique
L_1	translation fondamentale du réseau élastique
m	masse de l'atome d'aluminium
m	masse de l'électron
m	translation du réseau cristallin
M	nœud du réseau réciproque
M	translation du réseau réciproque
M	poids atomique de l'aluminium
\mathcal{M}	masse de la maille cinétique
n	nombre d'électrons par cm^3
n_a	nombre d'atomes par cm^3
N	nombre d'atomes dans la maille cinétique
\mathcal{N}	nombre d'Avogadro
P_{gm}	pouvoir diffusant global moyen
P_{gv}	pouvoir diffusant global vrai
P_c	pouvoir diffusant d'effet Compton
P_1	pouvoir diffusant du premier ordre
P_2	pouvoir diffusant du deuxième ordre
P_3	pouvoir diffusant du troisième ordre
R_1	rayon de la sphère ayant même volume que la première zone
S	point source dans le réseau réciproque
S	vecteur de propagation fondamental = $1/\Lambda$
S	module du vecteur S
\mathcal{S}	extrémité des vecteurs S , nœuds du réseau élastique
t	temps
T	température absolue
u_{α_i}	amplitude de l'onde élastique v_{α_i}
U	vitesse de groupe des ondes élastiques

\mathcal{U}	énergie totale d'agitation thermique
v	volume de la maille élémentaire
V	vitesse de phase des ondes élastiques
\mathcal{V}	volume du domaine de divergence
$W_{(r)}$	énergie potentielle de deux atomes distants de r
X	pôle de diffusion
\mathbf{X}	vecteur de diffusion
Z	nombre atomique
α	coefficient de dilatation cubique
α_0	demi-divergence horizontale du faisceau incident
β_0	demi-divergence horizontale du faisceau diffusé
ε^2	intensité diffusée par un électron libre
γ_0	demi-divergence verticale du faisceau incident
Θ	température caractéristique de Debye
λ	longueur d'onde du rayonnement incident
Λ	longueur d'onde de l'onde élastique dans le cristal
μ	coefficient d'absorption linéaire
μ_0	coefficient d'absorption par électron
μ_0	demi-divergence verticale du faisceau diffusé
ν	fréquence du rayonnement incident
ν_α	fréquence de l'onde acoustique
π	pouvoir diffusant de l'électron libre
ρ	densité de l'aluminium
σ	densité des nœuds σ du réseau élastique
χ	coefficient de compressibilité.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. LACOMBE et L. BEAUJARD. — *J. Chimie Phys.*, **44**, p. 269, 1947.
2. JACQUET. — *CR. Acad. Sci.*, **203**, p. 1235, 1937.
3. J. LAVAL. — *Bull. Soc. franç. Minéralogie*, **62**, p. 137, 1939.
4. Voir notamment l'article de K. LONSDALE. — *Reports Progress in Physics*, **9**, p. 256, 1942-1943 ; et de M. BORN. *Reports Progress in Physics*, **9**, p. 294, 1942-1943.
5. I. WALLER. — *Phil. Mag.*, **4**, p. 1228, 1927. *Zeits. für Phys.*, **51**, p. 213, 1928. *Ibid.*, **58**, p. 35, 1929. *Ibid.*, **61**, p. 837, 1930.
6. L. BEWILOGUA. — *Phys. Zeits.*, **32**, p. 740, 1931. *Ibid.*, **33**, p. 688, 1932.
7. J. LAVAL. *CR. Ac. Sci.*, **215**, p. 279, 1942. *Ibid.*, **215**, p. 359, 1942.
8. M. BORN. — *Atom Theorie des Festens Zustandes* ; Leipzig und Berlin, 1923.
9. L. BRILLOUIN. — *Les tenseurs en mécanique et en élasticité* ; Paris, Masson, 1938.
10. J. LAVAL. — *Bull. Soc. franç. Minéralogie*, **64**, p. 70, 1941.
11. GOENS. — *Ann. d. Phys.*, **17**, p. 233, 1933.
12. R. W. JAMES et J. BRINDLEY. — *Phil. Mag.*, **12**, p. 104, 1931.
13. DEBYE. — *Ann. d. Phys.*, **39**, p. 789, 1912.
14. M. BLACKMANN. — *Proc. Roy. Soc. A.*, **148**, p. 365, 1938.
15. LINDEMANN. — *Phys. Zeits.*, **41**, p. 609, 1910.
16. ALLEN. — *Phil. Mag.*, **34**, p. 482, 1917.
17. SCOTT. — *J. Phys. Chim.*, **30**, p. 580, 1926.
18. BENEDICKS. — *Ann. d. Phys.*, **42**, p. 155, 1913.

Explication de la planche.

PLANCHE I.

Fig. I et II. — Vues générales de l'appareil. M monochromateur, F₂ fente de focalisation, PC porte-cristal, F₃ fente en hauteur de la chambre d'ionisation, Ch chambre d'ionisation.

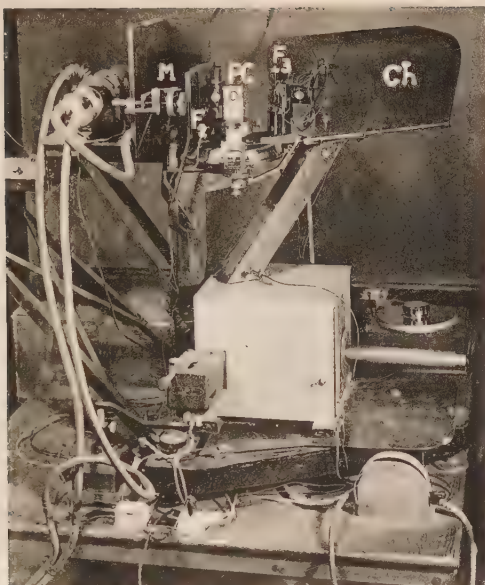


Fig. 1

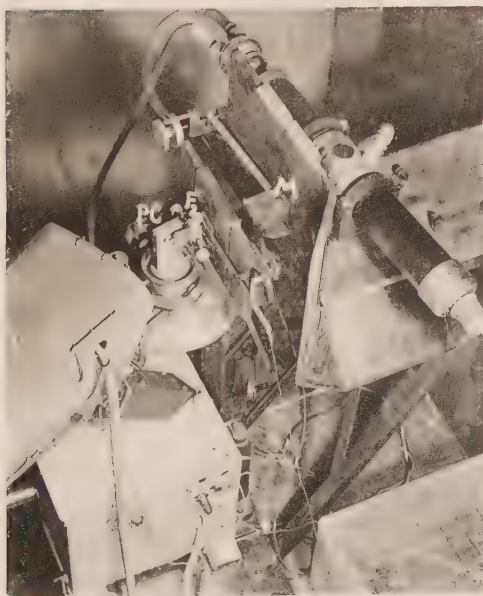


Fig. 2

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	145
<i>Première partie. — APPAREILLAGE ET TECHNIQUE DES MESURES.</i>	
1° Tube et monochromateur.....	147
2° Porte-cristal et chambre d'ionisation.....	149
3° Électromètre.....	152
4° Monocristaux.....	152
5° Principe des mesures.....	154
<i>II^e partie. — POUVOIR DIFFUSANT GLOBAL MOYEN.</i>	
1° Rappel des résultats théoriques.....	158
2° Correction d'angle solide.....	161
3° Représentation des résultats dans le réseau réci- proque.....	162
4° Résultats de la diffusion.....	165
<i>III^e partie. — LES DIFFÉRENTES CORRECTIONS.</i>	
1° Correction de divergence.....	171
Étude géométrique des faisceaux.....	171
Construction du domaine de divergence.....	178
Surface source du réseau réciproque.....	182
Détermination des points source correspondant à un pôle de diffusion.....	185
Calcul du facteur de divergence.....	190
2° Correction d'effet Compton.....	196
3° Corrections dues aux termes supérieurs d'agitation thermique.....	201
Rappel de la théorie.....	201
Pouvoir diffusant du premier ordre.....	206
Pouvoir diffusant du deuxième ordre.....	208
Pouvoir diffusant du troisième ordre.....	213
Évaluation théorique... ..	213
Calcul.....	216

IV^e partie. — DÉTERMINATION DES VITESSES DES ONDES ACOUSTIQUES.

1 ^o Obtention des pouvoirs diffusants du premier ordre.	223
2 ^o Calcul des vitesses des ondes longitudinales.....	227
3 ^o Calcul des vitesses des ondes transversales.....	232
4 ^o Dispersion des fréquences des ondes acoustiques..	236
5 ^o Dénombrement des vibrations propres.....	241
6 ^o Calcul de la chaleur spécifique.....	246
 LISTE DES SYMBOLES UTILISÉS.....	 253

Le secrétaire-gérant : Ph. OLMER;



BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE

ANNÉE 1948. — BULLETIN DE JUILLET-DÉCEMBRE

UNE NOUVELLE MÉTHODE D'ANALYSE
SPECTRALE QUANTITATIVE DE PRÉCISION

PAR GASTON SCHEIBLING,
Ingénieur-Docteur.

Résumé historique de l'analyse spectrale.

Dans son ouvrage, *De re metallica* qui constitue le premier essai de minéralogie, Agricola, en 1556, exprime l'espoir qu'il sera possible de déceler, d'après la couleur d'une flamme, les substances qui y brûlent.

En 1675, Newton remet à la Royal Society son étude sur la dispersion de la lumière. Comme il opérait avec un faisceau de rayons cylindriques, il ne put voir les raies noires du spectre solaire. Celles-ci furent découvertes par Wollaston en 1802 qui travaillait avec une fente rectiligne, et étudiées par Fraunhofer (1815).

Ce dernier avait déjà remarqué que la raie qu'il désignait par « n » coïncidait exactement avec la raie double du sodium. Mais ce n'est qu'en 1859, que Kirchhoff (1) débrouille le phénomène dans son étude sur l'absorption des flammes, et pose ainsi les bases de l'analyse spectrale.

En 1862, première application pratique : Roscoe surveille la flamme de réaction du bessemer avec un spectroscope pour déterminer exactement le moment où tout le carbone a disparu.

Mais les difficultés sont grandes. Plücker, Hittorf, Loewer, Angström obtiennent pour un même élément des spectres différents suivant les conditions d'excitation. Wullner montre bien que dans certains cas on peut passer de l'un à l'autre, mais ce n'est que beaucoup plus tard que la physique moderne avec les théories de Bohr et de Sommerfeld apporte une explication satisfaisante de ces faits et pose le premier principe fondamental de la spectranalyse chimique en disant qu'un même élément, pour des conditions d'excitation données, montre toujours les mêmes raies et que les spectres différents observés jusqu'alors correspondent à des degrés d'ionisation ou à des états de dissociation différents.

En 1884, W. N. Hartley, qui travaillait sur des solutions de concentrations décroissantes, observait que les raies diminuaient d'intensité et que finalement il ne restait que très peu de « raies ultimes » dernières indications de la présence d'un élément donné.

Plus tard, de Gramont devait généraliser en disant que le nombre et l'intensité des raies d'un élément étaient indépendants de tout autre élément présent.

Ce n'est qu'assez récemment que l'on s'est aperçu que dans certains cas la présence d'un élément pouvait influencer de 50, 100 ou même 1.000 % le résultat d'une analyse quantitative d'un autre élément. Nous reviendrons sur cette question à propos de l'étude des méthodes actuelles d'analyses quantitatives.

La méthode de Hartley fut reprise par Pollok et par Léonard.

Le grand « classique » de l'analyse spectrale est de Gramont. Au lieu de travailler uniquement sur des solutions il opérait aussi directement sur les corps solides. Il confirme

les résultats de Hartley et de Pollok, mais surtout il donna un tableau précis de ce qu'il appelait « raies de grande sensibilité et raies ultimes ». Les raies de grande sensibilité sont les seules à être encore présentes pour des concentrations très faibles, et parmi elles, les deux ou trois dernières à disparaître, sont les raies ultimes. La plupart de ces raies ultimes se trouvent dans l'ultra-violet et pour cela il y a intérêt à utiliser un spectrographe à quartz.

Néanmoins dans le tableau de de Grammont trois colonnes sont prévues suivant que l'on opère soit avec un spectroscopé à vision directe, soit avec un spectrographe à prisme de quartz, soit avec un spectrographe à prisme de verre.

Méthodes actuelles.

L'intérêt de la méthode de de Grammont est dans le petit nombre de raies nécessaires ; alors que la « Liste des principales raies des spectres de raies de tous les éléments » de Kayser contient plus de 25.000 raies, et que la liste de Pollok et Léonard en comporte encore 1.067 pour 29 éléments, celle de de Gramont n'en a que 307 pour 82 éléments.

En réalité la méthode de A. de Gramont n'est que semi-quantitative : on compte le nombre de raies visibles pour une série de solutions ou de mélanges de concentrations connues et on y rapporte le nombre trouvé pour l'échantillon à étudier.

Inconvénients.

L'étincelle électrique n'est pas suffisamment constante. Le noircissement des raies, toutes les conditions extérieures étant constantes, n'est pas reproductible.

En effet, d'une installation à l'autre, suivant la self-induc-

tion et la capacité en circuit dans l'éclateur, on aura un rapport d'intensité entre le spectre I et les spectres II, III, qui sera entièrement différent, de sorte que les résultats obtenus sur une installation ne seront pas comparables à ceux obtenus sur une autre, ce qui oblige à refaire chaque fois le travail préliminaire du choix des raies et de l'étalonnage.

D'autre part, les conditions le long du chemin parcouru par l'étincelle varient constamment, la décharge étant oscillatoire ; la première étincelle ionise le trajet d'une façon variable suivant la nature du point touché par l'échantillon, sa composition et la quantité de vapeur produite ; de cette ionisation dépend de nouveau la tension de déclenchement et la force de l'étincelle suivante..., etc.

Enfin, nous l'avons déjà dit, cette méthode n'est que semi-quantitative.

Méthode de Gerlach et de Schweitzer.

En 1930, W. Gerlach et E. Schweitzer publièrent leur méthode dite « des paires homologues (2) » qui représente un grand progrès pour le travail à l'étincelle électrique.

Soit un échantillon composé d'un ou de plusieurs éléments connus que nous désignerons par A et d'une petite quantité d'un élément B qu'il s'agit de déterminer.

On commence par faire une série de « mélanges étalonnés » ayant autant que possible la composition A dans lesquels on a ajouté des proportions connues de B.

En examinant les spectres on trouvera qu'il existe une certaine concentration c de B dans A pour laquelle une raie sensible de B produira exactement le même noircissement que celui d'une raie de A plus ou moins voisine : c'est ce que Gerlach et Schweitzer appellent une paire homologue.

Ayant ainsi trouvé un certain nombre de paires homo-

logues correspondant à des concentrations données différentes de B dans A, il suffira de chercher dans le cliché de l'échantillon à analyser une paire de raies homologues. B s'y trouvera dans la proportion correspondant à cette paire.

Voici un exemple de la méthode de Gerlach : raies homologues pour la détermination de l'étain dans un alliage de plomb (voir tableau I et figure n° 1).

TABLEAU I
des paires homologues pour la détermination
de l'étain dans le plomb.

Paire de fixation : Sn II 3352,3 = Sn I 3330,6.

LONGUEUR D'ONDE EN Å	LONGUEUR D'ONDE EN Å	EGALITÉ DE RAIE POUR UNE CONCENTRATION DE :
Plomb	Étain	(en atome ‰)
2628,29	2571,60	10
2411,73	2421,70	5
2657,16	2571,60	0,6
2388,8	2421,70	0,6
2628,29	2706,50	0,4
2388,8	2354,84	0,2
2657,16	2706,50	0,04

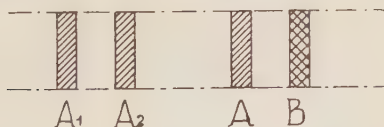


FIG. 1. — A1-A2 : paires de fixation ;
A-B : paires homologues d'analyse.

La largeur des raies représente leur noircissement.

Choix des raies homologues.

Il faut que les deux raies à comparer soient le plus rapprochées possible. Ensuite elles doivent appartenir au même état d'ionisation de l'atome (spectre d'arc ou spectres d'étincelle II, III, IV, ... etc.) pour que leur intensité varie de la même façon avec les variations de l'étincelle.

Mais il faut fixer les conditions d'excitation, c'est-à-dire fixer le rapport d'intensité entre le spectre d'arc et les autres spectres d'étincelle. Pour cela on choisit deux raies de A présentant le même noircissement, mais appartenant cette fois à deux états d'ionisation différents, c'est-à-dire l'une sera du spectre d'arc, l'autre du spectre d'étincelle et on note la capacité et la self-induction du circuit d'éclatement pour lesquelles ces deux raies sont égales. Ces deux raies forment la « paire de fixation ». Ainsi tous les clichés où cette paire de raies a la même intensité sont comparables entre eux.

La méthode fut ensuite perfectionnée par Scheibe (3) et Lundegarh (4) qui introduisirent l'usage du microphotomètre dans l'analyse spectrale quantitative.

L'apparition de l'appareil à « étincelle pilotée » de Feussner permit de stabiliser le fonctionnement de l'étincelle, et actuellement on ne contrôle plus la paire de raies de fixation, mais on indique la valeur de la self et de la capacité qui se trouve dans le circuit de l'étincelle. Ces valeurs varient suivant les corps que l'on étudie.

Avantages de la méthode des paires homologues.

Une fois tout le travail préparatoire exécuté (recherche des paires homologues, fixation des conditions de travail), l'analyse en elle-même est des plus simples ; on fait un

cliché avec l'échantillon à étudier, puis on le compare aux clichés étalons ou bien on le photomètre.

Les conditions dans lesquelles on opère s'inscrivent automatiquement sur le cliché par les paires de fixation.

Comme on ne compare entre elles que des raies d'égal noircissement, et autant que possible assez voisines, on élimine ainsi une partie des erreurs dues à la plaque photographique.

Les erreurs sur une analyse faite dans de bonnes conditions sont de l'ordre de 10 %.

La méthode s'applique surtout à des séries d'analyses sur des échantillons ayant toujours la même composition et pour lesquels le travail préparatoire est fait, par exemple : étude de la teneur en impuretés de produits chimiques, de matières premières, de produits fabriqués, etc..., recherches géochimiques, dispersions des éléments, pédologie, etc., etc.

Inconvénients des méthodes actuelles.

a) La spectranalyse à l'étincelle électrique nécessite un appareillage coûteux et compliqué. Malgré le contrôle de l'étincelle dans le procédé Feussner, il a été signalé que la constante n'est pas encore suffisante, et actuellement il semble que l'appareil de Pfeilsticker lui soit supérieur.

b) Travail préparatoire : mélanges étalons.

L'élaboration des mélanges et des clichés étalons demande un travail énorme pour chaque série de corps à analyser.

Il faut reconstituer le plus exactement possible la substance à analyser, cela est relativement facile quand il s'agit d'un seul élément.

Prenons le cas d'un alliage léger : soit à déterminer Mg dans Al : il faut fondre une série d'alliages à concentration

croissante de Mg dans Al. Si maintenant on analysait un échantillon de Al contenant 4 % de Cu on trouverait une concentration de Mg de 30 à 40 % trop forte, simplement à cause de la présence de Cu. Avec 10 % de Zn l'erreur sur Mg aurait été de 100 % en trop ; dans des cas pareils il faut que les mélanges étalons contiennent aussi les mêmes quantités de Zn ou de Cu que les échantillons à analyser.

c) Pour l'analyse des corps plus compliqués que les alliages, comme les minerais ou les roches, l'établissement des séries des mélanges étalons, ayant la même composition que l'échantillon, est très difficile ; en effet, il faut en connaître à l'avance la composition. Ici, c'est la présence ou l'absence de K ou de Na dont il faut tenir compte.

En effet, K et Na sont facilement volatils, d'autre part ils ont avec Cs les potentiels d'ionisation les plus bas ainsi ils vont favoriser le spectre I (spectre de l'arc) au détriment des spectres II et III (spectres d'étincelle) et le contrôle de la constance des conditions d'excitation devient illusoire. C'est sans doute la principale cause des grosses erreurs qui sont survenues dans certaines analyses spectrales.

d) On choisit autant que possible des raies de A et de B les plus voisines les unes des autres ; dans certains cas on est tout de même obligé d'admettre des écarts de 200 à 500 Å ou davantage.

A ce moment le spectrographe peut diaphragmer différemment les faisceaux qui iront former chacune des deux raies.

Deux installations différentes peuvent donner des intensités différentes pour deux raies correspondant à une même concentration, ou inversement on trouvera des résultats différents suivant le réglage du prisme dans un spectrographe.

e) Si les raies ne sont pas très voisines, la courbe de noircissement n'est plus la même pour les deux raies, car elle varie avec la longueur d'onde. Il se produit un effet analogue à l'effet Purkinje de la photométrie visuelle (fig. n° 2).

Il faudrait que les raies étalons et les raies d'analyse

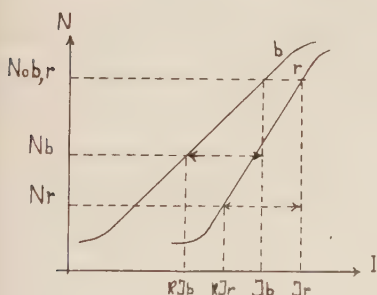


FIG. 2. — b : courbe de noircissement pour le bleu ; r : courbe de noircissement pour le rouge.

$N_0 b = N_0 r$ = noircissement correspondant aux intensités J_b et J_r .

A une même diminution dans le rapport k de ces intensités correspondent des noircissements N_b et N_r différents.

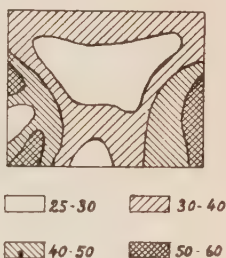


FIG. 3. — D'après H. Kienle : *Photographische Photométrie*.

Variations de l'épaisseur de l'émulsion d'une plaque photographique ordinaire (mg/cm^2 , format 8×10).

aient chacune le même noircissement absolu, ce qui n'est jamais réalisé.

f. Toutes les erreurs dues aux hétérogénéités de la plaque photographique interviennent pleinement, surtout si les deux raies à comparer sont un peu éloignées l'une de l'autre (voir fig. n° 3).

g) Il est nécessaire d'avoir tous les éléments constituant le corps A absolument exempt de toute trace de l'élément à étudier B.

h) On s'est aperçu qu'il fallait exécuter un préétincelage

des électrodes avant de prendre le spectrogramme. Or les durées de préétincelage sont énormes. H. Kayser indique 34 secondes par mm^2 de surface. Et le préétincelage peut de nouveau produire une variation locale de concentration et être ainsi une nouvelle source d'erreur.

i) Il faut toujours travailler exactement dans les mêmes conditions : dimensions des électrodes, durée du préétincelage, intensité de courant, valeur des constantes électriques du circuit, etc. Aucune de ces grandeurs ne devant varier au cours du temps.

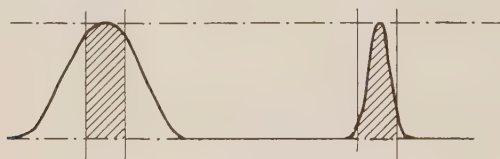


FIG. 4 a. — Fente du photomètre largement ouverte.

Les indications du photomètre, proportionnelles à la surface hachurée, sont très différentes, pour une raie fine ou pour une raie étalée.

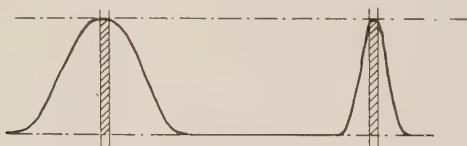


FIG. 4 b. — Fente étroite.

Dans ce cas le photomètre donne la valeur exacte du noircissement de la raie.

j) Au photomètre, on compare des raies d'éléments qui ont une répartition transversale du noircissement différente (voir fig. n° 4).

Il faut donc que la fente du photomètre soit plus étroite que celle du spectrographe avec lequel le cliché a été pris. Comme ceci conduirait à une trop faible sensibilité du

photomètre, on ouvre davantage la fente du spectrographe.

Mais alors les spectres de bandes augmentent rapidement d'intensité, le voile de fond également, alors que les raies ne font que s'élargir, et la sensibilité générale se trouve réduite.

Méthode des doubles raies.

Choix de l'arc électrique.

En tant que source de lumière pour la spectrographie l'arc électrique présente plusieurs avantages sur l'étincelle :

Il ne nécessite aucun appareillage spécial.

Il s'applique aussi bien aux corps conducteurs que non-conducteurs (métaux, minerais, poudres et solutions).

Dans la plupart des cas, les échantillons à analyser n'ont à subir aucune manipulation ou du moins une manipulation inoffensive, c'est-à-dire ne risquant pas de fausser l'analyse par des apports d'impuretés.

La sensibilité de l'arc est supérieure à celle de l'étincelle.

Les clichés sont plus nets, et présentent moins de raies parasites et de bandes. Seules les bandes de CN au début de l'ultra-violet peuvent être gênantes avec des électrodes de charbons. Dans ce cas on prendra des électrodes d'Al pur.

Les électrodes de charbon peuvent être obtenues pratiquement pures de tous les éléments étrangers, sauf de bore. Pour une analyse de bore on se servira d'électrodes de cuivre qu'on peut obtenir exempt de bore.

Principe de la méthode des doubles raies.

Soit $x\%$ la quantité inconnue à déterminer de l'élément B dans le corps A.

On fait un premier cliché que nous appellerons par la suite cliché I (spectre I) avec une disposition de l'arc et du

spectrographe, telle que la fente soit éclairée uniformément sur toute la longueur. Celle-ci sera d'au moins 10 mm.

Puis au lieu de déplacer la plaque photographique verticalement, on lui donne une translation horizontale d'un ou deux dixièmes de millimètre, et on prend un nouveau cliché du corps A auquel on a ajouté une quantité exactement connue de l'élément B, soit n %. Au lieu de déplacer la plaque on peut aussi déplacer tout le spectre.

Sur la plaque ainsi obtenue on aura toutes les raies en double.

Si les expositions sont les mêmes, toutes les raies de A auront le même noircissement.

Les raies de B par contre seront plus noires sur le second cliché.

Ce deuxième cliché sera, par la suite, le « cliché II » (spectre II).

Affaiblissement.

Lors de l'exposition du cliché II nous affaiblissons le flux lumineux passant dans le spectrographe de façon à ramener l'intensité d'une raie de B du cliché II à celle de cette même raie sur le cliché I.

Les raies se trouvant à environ un dixième de millimètre l'une de l'autre, la comparaison de l'égalité sera facile ; d'autre part les causes d'erreurs dues aux hétérogénéités de la plaque photographique sont supprimées.

E. Preuss (5) a montré que les noircissements étaient proportionnels aux concentrations, au moins aux faibles concentrations et pour les raies ne présentant pas d'auto-absorption. Donc sur le cliché I le noircissement sera proportionnel à x et sur le cliché II le même noircissement sera proportionnel cette fois à $(x + n)/k$

$$\text{d'où l'on tire : } x = \frac{n}{k - 1}$$

L'affaiblissement du cliché II se fait suivant la longueur des raies, il peut être logarithmique ou linéaire, continu ou par échelon.

Nous utilisons l'affaiblissement continu linéaire pour le dépouillement visuel direct, sans photomètre.

Dans ce cas, en effet, on repère la hauteur à laquelle se produit l'égalité des noircissements ; cette hauteur est fonction de l'affaiblissement, d'où connaissant n et k on en tire x avec une bonne précision et ceci sans l'utilisation d'un photomètre. (Voir fig. n° 5.)

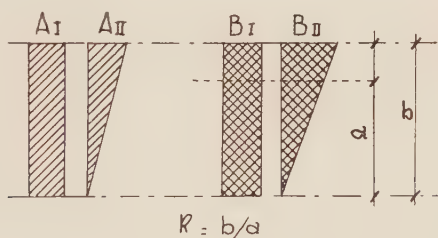


FIG. 5.

L'affaiblissement logarithmique continu peut être réalisé par un secteur tournant devant la fente et dans lequel on a découpé une spirale logarithmique. Nous ne l'utilisons pas. Pour des analyses rapides et approchées nous réalisons l'affaiblissement linéaire par le dispositif de V. Hirsch et Schön (6). (Voir fig. n° 6.)

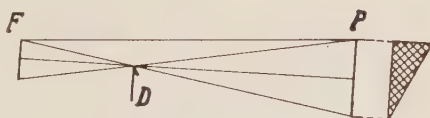


FIG. 6. — P : pupille du spectrographe.
F : fente d'entrée du spectrographe.
D : diaphragme.

La partie hachurée à droite représente l'affaiblissement résultant.

Le diaphragme affleure l'axe optique au point d'intersection de celui-ci, avec la droite joignant le sommet de F à la base de P. Ainsi le sommet de P reçoit tout le faisceau lumineux, l'affaiblissement est égal à zéro. Au milieu l'affaiblissement est égal à 0,5. A la base il est complet, c'est-à-dire égal à l'infini. On rabat le diaphragme pour prendre le cliché I. E. W. Muller (7) s'est servi de ce procédé pour étudier les variations d'intensités des raies du néon en fonction des conditions d'excitation, et il indique une précision de 1 % sur l'intensité relative.

En effet, l'œil peut juger de l'égalité de deux éclairements ou de deux noircissements avec une très grande précision. par contre il est absolument incapable d'en évaluer une différence.

Mais dans notre cas cette précision n'est qu'illusoire, car par suite des irrégularités dans la combustion de l'arc, les clichés I et II peuvent différer de plus de 10 % dans le noircissement des raies.

Quoi qu'il en soit, la précision obtenue ainsi sans photomètre est du même ordre que celle donnée par les autres méthodes avec photomètre.

De plus la recherche des raies à mesurer, la mesure elle-même et le dépouillement sont incomparablement plus simples dans notre cas. Les seules raies à considérer sont celles qui, dans la partie affaiblie du cliché II, présentent un noircissement plus fort que dans le cliché I. Ce sont toutes les raies de l'élément B.

Le dépouillement en est immédiat, il n'est même pas nécessaire de laver la plaque après le fixage, elle est rincée rapidement, essuyée du côté verre, puis projetée sur un écran, on mesure avec une règle la distance entre l'extrémité de la raie et le point où se produit l'égalité de noir-

cissement, d'où k et connaissant n on en déduit facilement x d'après la formule :

$$x = n/(k - 1).$$

Utilisation du photomètre.

Autant il est facile à l'œil de trouver l'endroit où il y a égalité de noircissement, autant la même opération est difficile au photomètre.

1) Pour obtenir une précision de 1%, la surface de la plaque projetée sur la fente du photomètre doit être supérieure à 0,01 mm. à cause du grain.

Or la largeur de la fente sera nécessairement inférieure à la largeur de la raie à mesurer, donc de l'ordre de grandeur de 0,01 de mm. et la hauteur sera de 1 mm. Il n'est donc pas possible d'obtenir un point défini. D'ailleurs on est limité par la diminution de sensibilité du photomètre qu'entraînerait une telle réduction de la surface étudiée.

2) La mesure serait extrêmement difficile, car pour obtenir le réglage exact du photomètre il faudrait déplacer la plaque simultanément horizontalement pour se placer sur la raie, verticalement pour trouver l'égalité et encore en la tournant dans son plan pour suivre la courbure de la raie.

On pourrait réaliser l'affaiblissement avec un coin de Goldberg, mais on travaille en général sur un très grand intervalle de longueur d'onde, depuis la visible jusqu'à l'ultra-violet de 2.000 Å et il n'existe aucun coin présentant une absorption indépendante de la longueur d'onde. C'est pourquoi nous avons éliminé les filtres de platine.

Les considérations précédentes nous ont fait adopter le secteur tournant à échelons.

L'affaiblissement k pour chaque échelon sera donné par le rapport entre la partie pleine et la partie échancrée.

Soit par exemple $n = 1\%$; à chaque valeur de k va correspondre une certaine concentration x pour laquelle la même raie aura un noircissement égal dans les deux spectres

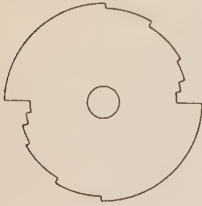


FIG. 7.
Secteur tournant
à échelon.

I et II. Inversement nous pouvons choisir une suite de concentrations commodés et de là calculer k et les échancrures du secteur tournant.

Donnons à x la suite des valeurs 1, 0,5, 0,2, 0,1, 0,3, 0,02, 0,01...% chacune représentant à peu près la moitié de la suivante, et nous pouvons calculer le secteur correspondant (voir fig. n° 7 et tableau n° II).

TABLEAU II

ÉCHELON N°s	x	$x + n$	$\frac{x + n}{x} = k$	ANGLE A DÉCOUPER $180/k$
SECTEUR I				
0				
1	1,00	2,00	$2,00/1,00 = 2$	90°
2	0,50	1,50	$1,50/0,50 = 3$	60°
3	0,20	1,20	$1,20/0,20 = 6$	30°
4	0,10	1,10	$1,10/0,10 = 11$	$16^\circ 47'$
5	0,05	1,05	$1,05/0,05 = 21$	$8^\circ 57'$
6	0,02	1,02	$1,02/0,02 = 51$	$3^\circ 33'$
SECTEUR II				
0				
1	1,00	2,00	$2,00/1,00 = 2$	90°
2	0,80	1,80	$1,80/0,80 = 2,25$	80°
3	0,60	1,60	$1,60/0,60 = 2,66$	$67^\circ 7'$
4	0,40	1,40	$1,40/0,40 = 3,5$	$51^\circ 4'$
5	0,20	1,20	$1,20/0,20 = 6$	30°
6	0,10	1,10	$1,10/0,10 = 11$	$16^\circ 47'$

On peut se donner une autre suite de valeurs plus resserrée et l'on calculera de même le secteur correspondant (voir tableau II).

Dépouillement visuel.

Après les deux expositions le spectrogramme présente l'aspect suivant : (voir fig. nos 8 a et b) il y a chaque fois deux raies extrêmement voisines, l'une, celle du spectre I

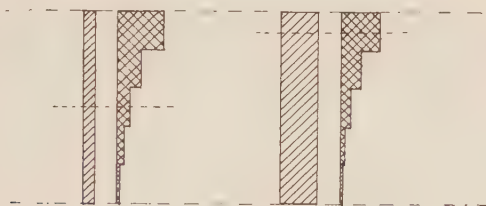


FIG. 8 a.

FIG. 8 b.

est d'un noircissement uniforme sur toute sa longueur, l'autre, celle du spectre II présente des dégradés successifs.

Le secteur tournant a été placé de telle façon qu'il reste au sommet du spectre II une hauteur égale à celle d'un échelon et qui n'a subi aucun affaiblissement. Nous l'appellerons par la suite « échelon 0 ».

Supposons d'abord que l'exposition ait été la même pour les deux clichés. Chaque raie du ou des éléments constituant A a l'aspect de la figure 8 b où à l'échelon 0 les noircissements sont les mêmes. Par contre chaque raie de l'élément B a l'aspect de la figure 8 a où à l'échelon 0 le noircissement de la raie dégradée est plus fort que celui de la raie continue.

Supposons qu'à l'échelon 3 les noircissements de deux raies voisines soient égaux (secteur I. A l'échelon 3 correspond

un affaiblissement ($k = 6$), si $n = 0,1\%$ la concentration cherchée $x = n / (k - 1) = 0,02\%$ de l'élément B.

Le cas échéant on interpole entre deux échelons. Ainsi immédiatement après le fixage de la plaque et par simple examen visuel on peut déjà se faire une idée du résultat et en tout cas se rendre compte si aucune erreur grossière n'a été commise.

Dépouillement au photomètre.

Nous utilisons le photomètre pour raies spectrales de Zeiss dont le schéma est donné par la figure n° 9. Le pho-

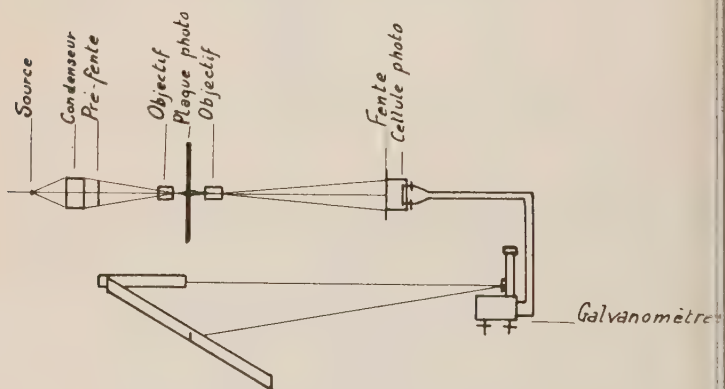


FIG. 9. — Disposition du spectrophotomètre Zeiss.

tomètre permet avant tout de voir si les expositions des spectres I et II ont été égales ou non. Pour cela on amène devant la fente du photomètre la partie non dégradée — échelon 0 — d'une raie de A du spectre II, puis en déplaçant horizontalement la plaque de l'intervalle des spectres I et II — 1 ou 2/10 de mm. — on y amène la raie du spectre I.

Nous verrons plus loin comment procéder dans le cas où les quantités de lumière reçue ne sont pas égales pour les spectres I et II.

Réalisation.

Appareillage.

(Voir le schéma complet de l'installation fig. n° 10.)

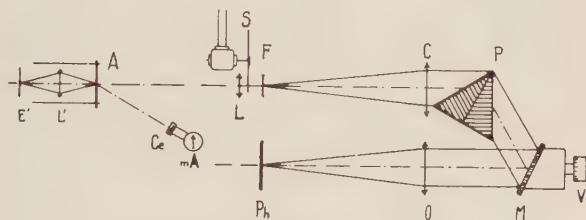


FIG. 10. — Disposition de l'arc et schéma du spectrographe utilisé.

F : fente d'entrée du spectrographe. — C : collimateur (quartz). — P : prisme de Cornu (quartz). — M : miroir plan. — O : objectif (quartz). — Ph : plaque photographique. — V : vis micrométrique déplaçant le miroir M. — A : arc. — L : lentille de quartz. — S : secteur tournant. — Ce : cellule photoélectrique (à couche d'arrêt). — Ma : milliampèremètre. — L' : lentille donnant l'image de A sur l'écran E'.

Spectrographe.

Les caractéristiques de l'appareil utilisé étaient les suivantes : optique entièrement en quartz composée de :

- une lentille collimatrice simple,
- un prisme de Cornu de 5 cm. de hauteur et de 10 cm. de base,
- un miroir plan à réflexion superficielle (procédé Hochheim) (8) monté sur un chariot à vis micrométrique renvoyant le faisceau sortant du prisme parallèlement au faisceau incident,

d) un objectif constitué, lui aussi, par une simple lentille de quartz.

Les distances focales du collimateur et de l'objectif étaient sensiblement les mêmes et égales à 1 m. 50.

La disposition générale de cet appareil dû à R. Mannkopf permet facilement grâce au miroir plan monté sur chariot à vis micrométrique le déplacement du spectre d'un ou deux dixièmes de millimètres nécessité par notre méthode (voir fig. n° 10).

Le diaphragme découvre la fente sur une hauteur de 10 mm. Tout près du diaphragme est monté l'obturateur à électro-aimant, commandé par une horloge de contact donnant chaque fois exactement le même temps d'exposition.

On place la lentille de quartz L devant le tout, aussi près que possible de la fente. La lentille est montée sur un banc d'optique qui supporte également l'arc électrique. On règle la position de l'arc de façon que l'image de la cathode vienne se former au centre de la lentille C. Par une lentille ordinaire L, placée soit derrière l'arc, soit latéralement, on repère la position de la cathode sur un écran, E', et on l'y maintient pendant toute la durée de l'exposition.

De cette façon la fente placée derrière la lentille L est éclairée d'une manière uniforme et à condition que les deux bords de la fente soient parallèles, les raies présenteront également un noircissement uniforme.

Avant de donner la deuxième exposition on place le secteur tournant monté sur l'axe d'un petit moteur synchrone entre la lentille L et l'obturateur.

Un spectrographe spécialement adapté à la méthode des doubles raies et ne nécessitant qu'une seule pièce de quartz optique, est actuellement en construction.

Arc électrique.

Pour l'analyse spectrale on utilise autant que possible un arc alimenté en courant continu de 110 ou de 220 volts.

Un ventilateur aspire les produits de combustion et les rejette à l'extérieur.

Les électrodes sont généralement disposées verticalement, l'anode en haut, la cathode en bas. On peut ainsi forer un trou cylindrique dans la cathode et le remplir de la substance à étudier. R. Mannkopf et Cl. Peters (9) ont montré que les raies de la plupart des éléments étaient considérablement renforcées dans une couche très mince enveloppant la cathode, alors que les bandes particulièrement intenses dans la colonne de l'arc ne subissent aucun renforcement.

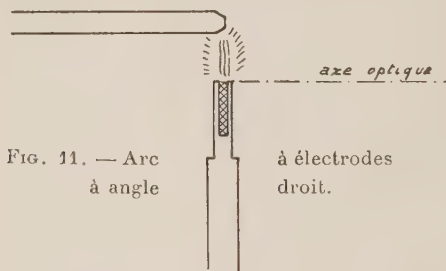
On s'arrange donc pour que seule la cathode envoie de la lumière dans le spectrographe.

Comme nous ne disposons que de courant continu à 90 volts avec lequel l'arc brûle mal, nous avons essayé d'utiliser le courant alternatif (voir pl. I). Les deux clichés ont été pris avec le même échantillon : l'un en courant continu, l'autre en courant alternatif à 380 v. L'intensité efficace et la durée d'exposition étaient sensiblement les mêmes. Pour les deux clichés nous avons projeté l'image de l'arc — (anode et cathode) — sur la fente du spectrographe. On voit dans les conditions de l'expérience que le renforcement des raies existe également en alternatif, qu'il est plus intense qu'en continu, que le voile général y est plus faible, que le renforcement existe également sur les deux électrodes et non pas seulement sur celle dans laquelle se trouve la substance à vaporiser. La sensibilité en alternatif paraît même meilleure qu'en continu, car on y voit encore des raies que l'on ne retrouve pas sur le cliché pris en continu.

L'explication de ce fait nous paraît être le suivant : M. Mannkopf (10) a observé avec un dispositif stroboscopique que dans un arc « interrupté » le renforcement des raies au voisinage de la cathode subsistait encore quelques millièmes de seconde après le passage du courant, et de plus, que les raies s'allongeaient dans la colonne centrale de l'arc, alors que les bandes disparaissaient immédiatement avec le courant. Le rapport : intensité des raies sur intensité du voile est donc plus grand pour l'arc « interrupté ».

Or on peut assimiler l'arc alternatif à un arc « interrupté » où le courant change de sens à chaque interruption.

Mais dans ce cas l'effet ci-dessus ne peut être observé directement car le courant, ne cesse pas brusquement après le maximum, mais diminue graduellement.



Dans un arc à courant alternatif chaque électrode est à tour de rôle anode et cathode, nous pouvons donc projeter dans le spectrographe l'arc entier. La longueur de l'arc peut être réduite et il est ainsi plus facile de reproduire pour le second cliché des conditions identiques au premier.

Pour le fonctionnement en courant continu on s'arrange pour que l'électrode recevant l'échantillon soit cathode et que l'autre, l'anode, ne soit pas projetée dans le spectrographe. (Voir fig. n° 11.)

Contrôle de l'arc.

Nous avons constaté que deux clichés, pris l'un à la suite de l'autre dans des conditions identiques et avec le même temps d'exposition, présentaient des variations de noircissement considérables allant de 20 jusqu'à 50 %.

En envoyant la lumière émise par l'arc sur une cellule photoélectrique à couche d'arrêt branchée à un milliampèremètre (voir fig. n° 10), on voit que l'intensité de l'arc varie périodiquement pendant les premières minutes après l'allumage avec une amplitude dépassant 50 %, les périodes atteignant 10 secondes ; peu à peu les oscillations diminuent et finalement l'arc brûle régulièrement. C'est le phénomène de la « respiration » de l'arc souvent observé par les opérateurs de cinéma.

Nous n'avons pas pu faire une étude complète de ce phénomène encore mal connu, mais nous avons constaté qu'on pouvait le supprimer presque complètement en taillant les électrodes en pointe.

Secteur tournant.

Nous avons vu plus haut le calcul des échancrures. Elles ont été réalisées avec le plus grand soin sur le diviseur d'une fraiseuse : la précision au moins pour les 4 premiers échelons est supérieure au centième.

Le secteur tournant est fixé sur l'axe d'un petit moteur synchrone. On peut facilement changer le secteur contre un autre présentant une loi d'affaiblissement différente, l'ensemble est monté sur un support qui vient se fixer sur le banc d'optique juste devant la fente.

Technique photographique.

A défaut de plaques spéciales pour la spectrographie on peut utiliser des bonnes diapositives.

Pour le travail dans l'ultra-violet il n'y a pas lieu d'utiliser de plaques anti-halo, le verre absorbant pratiquement tout le rayonnement en dessous de 3.700 \AA .

Nous utilisons le révélateur au diamidophénol préparé à partir d'une solution de réserve à 20 % de sulfate de soude.

Le diamidophénol est très peu sensible à l'accumulation du bromure et autres produits de développement et n'a pas spécialement tendance à l'effet Eberhardt.

Pour diminuer encore l'effet Eberhardt on agite sérieusement la cuvette pendant toute la durée du développement, ou mieux, on fait le développement au pinceau, surtout pour les clichés devant donner une grande précision.

L'effet Eberhardt peut modifier la répartition lumineuse transversale d'une raie sur la plaque photographique.

Il faut développer à fond, premièrement pour obtenir une valeur de gamma se rapprochant du « gamma infini », c'est ainsi qu'on a la plus grande précision dans les pointes, deuxièmement, à cause d'un curieux effet signalé par P. O. Hofmann (11) et qui peut jouer dans notre cas :

On fait sur une même plaque deux clichés tels que, compte tenu du coefficient de Schwartzschild, les noircissements obtenus finalement soient égaux, le premier avec une grande intensité pendant un temps faible, l'autre avec une faible intensité mais d'une durée plus grande. Au développement, c'est le cliché fait avec la longue exposition qui se développe le premier ; au bout de 4 minutes il y a encore une différence sensible, et ce n'est qu'au bout de 6 à 8 minutes que les deux surfaces présentent le même noircissement.

Or, dans notre méthode nous avons bien toutes les conditions précédentes : le cliché I pris avec une intensité donnée pendant toute la durée de l'exposition, le cliché II avec une intensité plus forte et pendant un temps résultant plus court.

Le révélateur au diamidophénol, contrairement à beaucoup d'autres, n'a pas tendance au voile et il n'y a aucun inconvénient à développer pendant 6 à 8 minutes.

L'effet d'intermittence.

L'utilisation du secteur tournant rend possible un effet photographique, qui peut être très gênant : l'effet d'intermittence.

Cet effet, signalé depuis près de cinquante ans, a été souvent étudié, mais les différents auteurs ont obtenu des résultats contradictoires : tantôt positifs, tantôt négatifs, et tantôt nuls (12, 13, 14).

Pour ce phénomène de l'intermittence de même que pour la « respiration » de l'arc nous avons seulement examiné les moyens de réduire au minimum les causes d'erreurs, l'étude complète sortant du cadre de ce travail.

Le phénomène est particulièrement complexe dans le cas du secteur tournant, car on n'a plus l'effet d'intermittence pur mais la superposition de deux effets complètement différents.

1) L'effet Schwartzschild.

2) L'effet d'intermittence proprement dit.

S'ils sont de signes contraires ils peuvent s'annuler dans certains cas.

C'est ce qui explique la diversité des observations. Les variables dans une pareille étude sont : l'émulsion, le révélateur, le développement, — ceci sans doute dû à l'effet

Hofmann signalé plus haut, — la fréquence des interruptions, le rapport entre le temps de passage de la lumière et le temps d'interruption, le degré de noircissement, l'intensité et la longueur d'onde de la lumière incidente.

Or J. H. Webb (15) a trouvé qu'au-dessus d'une certaine fréquence critique, variable avec la sensibilité de l'émulsion, les deux effets mentionnés ci-dessus se compensaient exactement, cette fréquence étant d'autant plus élevée que l'intensité lumineuse est plus grande.

Au point de vue énergétique on peut formuler la règle de la façon suivante : la fréquence des interruptions doit être telle qu'il ne tombe pas plus d'un « quantum » par grain de la plaque pendant une exposition du secteur tournant.

Évaluée d'après J. H. Webb, la vitesse du secteur tournant devrait être supérieure à 6 à 8 tours par seconde. Une autre raison milite en faveur d'une vitesse de rotation élevée : soit T la durée d'une exposition et N le nombre entier d'interruptions provoquées par le secteur tournant pendant le temps T . L'erreur possible sur l'affaiblissement sera dans le cas le plus défavorable de $1/N$.

Il faut donc que $1/N$ soit plus petit que la précision exigée pour l'affaiblissement. Dans le cas où l'on a fait n approximativement égal à x et donc $k = 2$, l'erreur sur k se reportera sur x .

Donnons-nous une erreur maxima tolérable sur k , soit par exemple $1/100$, il faudra que $1/N$ soit plus petit que $1/100$ d'où N plus grand que 100.

Le secteur étant à deux échanœures, le nombre de tours sera $N/2$ soit 50. Pour une durée d'exposition de 10 secondes le secteur devra donc tourner à une vitesse supérieure à $50/10$, soit 5 tours par seconde. Ce qui est du même ordre de grandeur que la vitesse trouvée ci-dessus dans l'étude sur l'intermittence.

Nous avons choisi pour le secteur tournant un moteur faisant une vingtaine de tours par seconde.

Mode opératoire.

Il n'est pas nécessaire de connaître même approximativement la composition de la substance à analyser. Cependant s'il s'agit d'une analyse précise il est utile de faire sur une plaque quelques spectrogrammes d'orientation.

La méthode s'applique aux poudres, aux solutions et aux alliages.

Cas des poudres.

CLICHÉ I. — L'échantillon à analyser est pulvérisé, et mélangé intimement dans le rapport 1/1 avec du carbone pur, puis il est introduit dans une petite cavité percée dans une électrode de charbon purifié. Cette purification s'obtient en envoyant un courant intense (de l'ordre de 200 amp. pour un charbon de 5 mm.) à travers le charbon qui est porté au blanc éblouissant ; il se produit une graphitisation partielle, et toutes les impuretés, sauf le bore, sont volatilisées. Nous avons déjà vu que pour la détermination du bore on se sert d'électrodes de cuivre, métal que l'on peut obtenir exempt de bore.

Nous appellerons de nouveau A le ou les éléments constituants principaux de l'échantillon et B l'impureté à déterminer.

CLICHÉ II. — Au lieu de diluer dans le rapport 1/1 la poudre à analyser avec du carbone pur, on la dilue avec du carbone contenant 2 n % de l'élément B.

Cette solution « pulvérulente » que nous appellerons par la suite « mélange étalon » peut être facilement préparée au moment de l'emploi, mais il est plus simple de faire à

l'avance les mélanges pour les éléments courants ou ceux dont on prévoit l'analyse.

On pèse sur une très bonne balance permettant d'apprécier le cinquantième de milligramme, 20 mgr. de B et 80 mgr. de carbone pur ; on mélange intimement dans un mortier, puis on fait une nouvelle dilution au dixième, ce qui donne 2 % B. on continue ensuite à faire des dilutions au dixième.

La précision sur n est celle de la première pesée à condition que le mélange soit parfait.

Suite des opérations.

Connaissant approximativement la teneur $x\%$ en B soit par un cliché d'orientation soit de toute autre façon, on choisit parmi les « mélanges étalons » celui dont la concentration en B se rapproche le plus de $2x$; soit $2n$ cette concentration.

On mélange donc 1 partie de l'échantillon avec 1 partie de l'étalon. On opère sur une quantité de l'ordre de 50 mgr.

On remplit un charbon creux avec le mélange. On dilue de la même façon 1 partie de l'échantillon avec 1 partie de carbone pur, et l'on en remplit un deuxième charbon.

Avec les 2 électrodes ainsi préparées on fait le spectrogramme de la manière indiquée plus haut.

La plaque est ensuite développée, fixée, rincée et séchée.

Cas des solutions.

Les dilutions pour les « mélanges étalons » se font de la manière habituelle. Il faut surtout prendre garde de n'opérer qu'avec de l'eau ou un solvant ne contenant aucune trace de corps B.

(L'eau distillée deux fois contient encore du cuivre.) Les opérations sont les mêmes, mais elles sont plus rapides car on remplace les pesées par des mesures de volume.

Avec une micropipette donnant le $1/10$ de mm^3 on dépose les solutions servant à l'obtention des spectres I et II directement sur les charbons légèrement échauffés par le passage d'un courant électrique, de sorte que l'eau en soit immédiatement vaporisée. (Ordre de grandeur de la quantité nécessaire : à partir de 10 mm^3 .)

Puis on fait les spectrogrammes de la manière habituelle.

Cas des alliages.

On peut aussi dans ce cas fondre l'échantillon dans un moule qui lui donnera la forme d'une électrode. La méthode s'applique comme dans le cas précédent.

En opérant sur des solutions ou sur des alliages fondus on peut appliquer la méthode des doubles raies au travail à l'étincelle.

Remarque :

Théoriquement il faudrait que la quantité $n \%$ de l'élément B se présente sous une forme ayant le même point de volatilisation que la fraction X.

Pratiquement il faut éviter qu'elle ne soit plus volatile et on utilisera en général des oxydes. Une série de clichés pris en déplaçant uniformément la plaque dans le sens vertical pendant la combustion de l'arc, a montré qu'il y avait émission uniforme pour tous les cas étudiés. Néanmoins dans le cas où B peut se présenter sous deux formes ayant des points de volatilisation très différents, il conviendrait de faire le contrôle ci-dessous.

Dépouillement.

Photométrage.

Il est inutile de repérer avant le photométrage les raies à utiliser, ce qui représente un gros avantage. En effet on voit immédiatement sur le cliché au fur et à mesure qu'il passe au photomètre ou au projecteur, quelles sont les raies de B — ce sont celles qui présentent un renforcement à l'échelon O du spectre II, — et les raies de A — ce sont celles qui ont sensiblement la même intensité dans les deuxièmes clichés — On photomètre alors sur le spectre I une raie de B et sur le spectre II les 2 échelons encadrant la valeur mesurée sur le spectre I.

Comme il y a toujours une légère variation de l'intensité de la raie dans le sens de sa longueur, on mesure sur les spectres I et II chaque fois à la même hauteur (voir fig. n° 12).

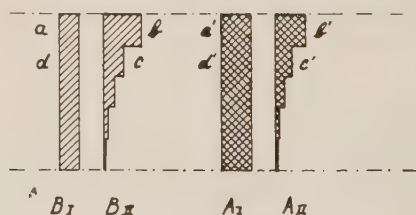


FIG. 12.

Le photomètre est disposé de façon telle qu'il donne la déviation maximum soit 1.000 sur une région non exposée de la plaque ; il donne 0 sur le noir complet. On obtient ainsi 4 lectures pour chaque raie, soit a b c d , et l'on répète la même opération pour le plus grand nombre possible de raies de B.

Dépouillement.

Prenons un papier logarithmique tel que les abscisses croissent de la gauche vers la droite, et les ordonnées de haut en bas.

Le photomètre mesure les opacités, or le logarithme de l'inverse de l'opacité représente le noircissement ; les ordonnées seront donc les noircissements tout comme dans une courbe de noircissement ordinaire (voir fig. n° 13 a).

Au lieu de porter les intensités en abscisses, portons-y les affaiblissements du secteur. On obtient ainsi une courbe symétrique de la courbe de noircissement ordinaire par rapport à l'axe des Y (voir fig. n° 13 b).

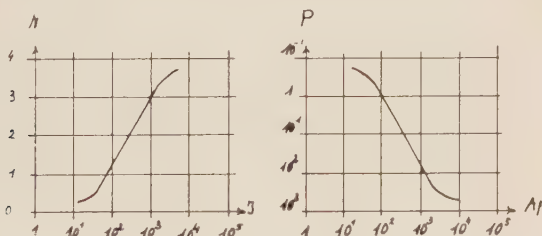


FIG. 13 a et fig. 13 b.

N : noircissement. — J : intensité. — P : lecture du photomètre. — Af : affaiblissement.

Reportons les points ayant comme ordonnées b et c et comme abscisses les affaiblissements correspondants et joignons-les par une droite, ils forment une portion de la courbe du noircissement de la plaque, reportons de même les 2 points correspondants aux abscisses a et d ; l'abscisse de l'intersection k correspondant à l'égalité des raies des spectres I et II (Interpolation graphique).

Répetons la même opération pour toutes les raies de B mesurées. On en tire une série de valeur k , tous les k venant

se placer sensiblement sur une verticale. On prend la moyenne arithmétique des valeurs k . (Voir aussi fig. 14).

Comparaison des deux spectres.

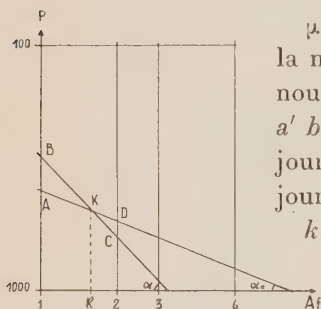
Photométons une paire de raies de A à l'échelon 0 et soient a' et b' les lectures.

Si le rapport $a'/b' = m = l$, il n'y a pas de correction à apporter et

$$x = \frac{n}{k-1}.$$

Si a'/b' est différent de l , cela veut dire qu'un des clichés a reçu une quantité de lumière différente de l'autre, soit μ le rapport des expositions. On n'aura plus :

$$x = \frac{n}{k-1} \quad \text{mais} \quad \mu x = \frac{x+n}{k} \quad \text{et} \quad x = \frac{n}{k\mu-1}$$



μ se déterminera exactement de la même façon que k . On mesure de nouveau les raies de A aux points $a' b' c' d'$, mais ici a' et b' sont toujours sur l'échelon 0, $c' d'$ sont toujours sur l'échelon l (voir fig. n° 12).

k , μ et n étant connus, il ne reste donc plus qu'à calculer x d'après la formule :

$$x = \frac{n}{k\mu-l}.$$

FIG. 14. — Dépouillement graphique sur papier logarithmique.

P : lecture du photomètre.

Les verticales d'abscisse 1, 2, 3, 6,... représentent les affaiblissements produits par le secteur tournant n° I.

Signalons que pour l'interpolation dans la détermination de k et μ on peut se servir de papier millimétré ordinaire au

lieu de papier logarithmique, dans le cas où $\lg x$ est voisin de l et où a' et b' sont sensiblement égaux.

En effet à ce moment et seulement alors les transformées en coordonnées cartésiennes des droites BC et AD sont aussi des droites.

Cependant le papier logarithmique présente un avantage dans le cas où les raies mesurées de B se trouvent dans la partie de sous-exposition et où on recherche une grande précision.

En effet la droite qui joint les points d'ordonnées b et c , c'est-à-dire B et C, est une sécante de la courbe de noircissement, or cette courbe est toujours la même pour un même matériel photographique. on peut donc la matérialiser par un carton découpé et l'on peut faire passer la courbe réelle par B et C, l'interpolation du point k se fera alors exactement.

Au lieu de faire le dépouillement graphiquement on peut aussi calculer k et μ . A, B, C, et D, sont les points correspondants aux lectures a, b, c, d , du photomètre, les coordonnées sont (voir fig. n° 14) :

$$\begin{array}{ll} \text{A} & \frac{\log 1}{\log a} \\ \text{D} & \frac{\log 2}{\log d} \\ \text{B} & \frac{\log 1}{\log b} \\ \text{C} & \frac{\log 2}{\log c} \end{array}$$

L'équation de AD sera :

$$Y = X \operatorname{tg} \alpha_0 - \log a \quad \text{avec} \quad \operatorname{tg} \alpha_0 = \frac{\log a/d}{\log 2}.$$

On forme de même l'équation de BC.

Pour l'ordonnée du point k on a :

$$Y = \frac{\log a/d}{\log 2} \cdot X - \log a = \frac{\log b/c}{\log 2} \cdot X - \log b$$

d'où :
$$X = \log 2 \frac{\log a/b}{\log ac/bd}, \text{ or } X - \log k$$

Posons : $a/b = m$.

$\frac{\log 2}{\log ac/bd}$ représente une cotangente, plus exactement $\cotg \alpha' = \frac{1}{\lg \alpha - \lg \alpha_0}$, on a donc $k = m^{\cotg \alpha'}$, ce qui se calcule facilement sur la graduation e^x d'une bonne règle à calcul.

Pour le cas particulier où $D = A$ on voit immédiatement sur la figure :

$\lg \alpha = \frac{\log a/b}{\log k}$ et $k = m^{\cotg \alpha}$, α est ici l'angle de BC avec l'axe des x .

Le calcul de p se fait exactement de même.

Si les points A, B, et C, D, se trouvent sur les échelons correspondant aux affaiblissements n et $n + 1$, le calcul de $\cotg \alpha$ ou $\cotg \alpha'$ se fait d'après la formule :

$$\cotg \alpha' = \frac{\log (n+1)/n}{\log ac/bd}.$$

Exemple numérique.

Contrôle de la teneur en Cr d'un corps de composition :



Nous avons fait n voisin de 0,5.

Les lectures du photomètre sont a, b, c, d , et a', b', c', d' . Toutes les opérations se font à la règle à calcul.

Une première opération donne m et $\log ac/bd$.

Une deuxième opération donne $\cotg \alpha'$.

La troisième opération donne k .

(Voir les feuilles de calcul.)

TABLEAU III

Détermination de k .

RAIE B N ^{os}	I		$\log ac/bd$ $= 0, \dots$	$\cotg = \frac{\log 2}{\log ac/bd}$	$m = a/b$	k
	0) a 1) d	II b c				
1	794 863	724 887	052	5,800	1,096	1,700
2	703 769	596 804	091	3,310	1,180	1,730
3	664 741	532 775	116	2,595	1,247	1,772
4	547 624	400 682	175	1,720	1,367	1,712
5	394 441	256 498	240	1,255	1,538	1,715
6	221 242	136 279	272	1,107	1,624	1,710
7	444 489	286 539	233	1,290	1,552	1,763
8	355 394	213 440	270	1,115	1,666	1,765
						13,867

$$k \text{ moyen} = 13,867/8 = 1,734$$

$$d k' = 0,038/9 = 0,0042$$

(Voir l'explication dans le chapitre suivant.)

TABLEAU IV

Détermination de μ .

RAIE A N ^{os}	<i>a</i> <i>d</i>	<i>b</i> <i>c</i>	log...	cotg	<i>m</i>	μ
1.	089 103	100 223	284	1,060	1,124	1,132
2	085 097	095 213	293	1,028	1,118	1,122
3	141 161	154 331	274	1,100	1,002	1,102
4	140 162	152 327	269	1,120	1,086	1,097
5	340 372	374 672	215	1,400	1,100	1,143
6	191 209	215 434	265	1,136	1,126	1,145
7	092 100	101 217	295	1,021	1,098	1,100
8	181 193	202 389	256	1,177	1,117	1,139
9	153 165	172 328	247	1,219	1,124	1,153
10	166 178	182 350	253	1,190	1,097	1,116
						11,249

$$\mu \text{ moyen} = 11,249/10 = 1,125$$

$$d \mu' = 0,028/11 = 0,0025$$

(Voir l'explication dans le chapitre suivant.)

Précision et calcul d'erreurs.

Choix de n et de k .

Dans la formule : $x = n / (k \mu - 1)$

$k \mu$ représente en réalité un affaiblissement donc un rapport de deux intensités. Posons $k \mu = a/b$:

b étant l'intensité émise par $x\%$,

a étant l'intensité émise par $(x + n)\%$ du corps à déterminer ; on a donc :

$$x = \frac{n}{a/b - 1} = b \frac{n}{a - b}.$$

Prenons les log. nep.

$$\ln x = \ln b + \ln n - \ln (a - b).$$

En différenciant par rapport à n il vient :

$$\frac{dx}{x} = \frac{dn}{n},$$

l'erreur sur n se retrouve sur x .

En différenciant par rapport à b , il vient

$$\frac{dx}{x} = \frac{db}{b} + \frac{db}{a - b} = \frac{adb}{b(a - b)}$$

$\frac{dx}{x}$ est minimum soit pour $db = 0$ ce qui signifie : pas d'erreur sur $k \mu$, soit pour $b(a - b)$ le plus grand possible ce qui a lieu pour $b = a/2$,

pour cela il faut que $a/b = 2$ donc $x + n = 2x$ ou $n = x$.

L'erreur sera donc la plus faible quand $n = x$, c'est-à-dire pour $k = 2$; comme μ est toujours voisin de 1, k doit être voisin de 2.

Si l'on connaît approximativement la concentration x on choisira donc n le plus voisin possible.

Si x est complètement inconnu on peut faire une première détermination avec n quelconque ce qui donnera une valeur

approchée. On choisira pour n cette valeur approchée pour l'analyse définitive.

Calcul de dn et de n .

L'erreur relative totale est la somme des erreurs relatives de toutes les pesées.

$$\frac{dn}{n} = \frac{dn'}{n} + \frac{dn''}{n} + \dots + \frac{dn_o}{n}$$

dn', dn'', \dots = erreurs sur les dilutions.

dn_o , = erreurs sur le mélange pour le spectre II.

Les mélanges ont été faits de la façon suivante :

$10,0 \pm 0,05$ mg Cr_2O_3 + $90,0$ mg C = 100 mg M 10 %

$10,0 \pm 0,05$ mg M 10 % + $90,0$ mg C = 100 mg M 1 %

$22,55 \pm 0,05$ mg M 1 % + $23,40 \pm 0,05$ mg C = $45,95$ mg

$$n = 22,55 / (22,55 + 23,40) \% = 0,491 \%$$

Dans ce cas l'erreur maximum possible sur n est inférieure à 0,8 % et peut encore être réduite en opérant sur des quantités plus grandes.

Prenons : $\frac{dn}{n} = 0,8 \%$.

Calcul de dk :

L'erreur possible dépend :

1) des écarts des mesures ; dans l'exemple ci-dessus nous avons 8 valeurs de k . Pour évaluer l'erreur sur k , supposons que la neuvième mesure donne un écart égal au plus grand écart déjà observé ; l'erreur sur le k moyen sera :

$$dk' = 0,0042 \text{ (voir feuille de calcul page 293) ;}$$

2) de la précision du secteur tournant.

L'affaiblissement de l'échelon n° 1 pour une bonne exé-

cution est égal à 2,000 avec une erreur inférieure à 0,001,

$$dk'' < 0,001 ;$$

3) de la vitesse de rotation finie du secteur. Pour un secteur double, une vitesse de rotation de 20 t/sec. et un temps d'exposition de 30 secondes, l'erreur dk''' sera également inférieure à 0,001.

$$\text{Prenons } dk = dk' + dk'' + dk''' = 0,003 = 0,3 \text{ \%}.$$

Calcul de $d\mu$.

Le même raisonnement que pour dk donne : $d\mu' = 0,0025$ (voir feuille de calcul page 294).

$$\text{Prenons : } d\mu'' = dk'' \text{ et } d\mu''' = dk'''$$

$$\text{d'où : } d\mu = d\mu' + d\mu'' + d\mu''' = 0,003.$$

Résultat :

Nous avons donc :

$$n = 0,491 \qquad dn = 0,008$$

$$k = 1,734 \qquad dk = 0,003$$

$$\mu = 1,125 \qquad d\mu = 0,003$$

$$\text{d'où : } x = 0,514 \text{ \% de Cr}_2\text{O}_3$$

$$\text{ou : } 0,175 \text{ \% Cr}$$

$$\begin{aligned} \text{et : } \frac{dx}{x} &= \frac{dn}{n} + \frac{k d\mu + \mu dk}{k\mu - 1} \\ &= 0,008 + 0,011 = 0,019 \text{ ou } 1,9 \text{ \%} \end{aligned}$$

donc l'erreur maximum possible sur x est inférieure à 2 %.

Or elle est la somme de 9 erreurs algébriques quelconques, mais que nous avons toujours prises en valeur absolue : c'est-à-dire que dans la majorité des cas l'erreur sur x sera inférieure à 1%.

Dans l'exemple ci-dessus nous avons pu utiliser 8 raies de Cr.

Si la concentration est plus faible le nombre de raies

utilisables diminue ainsi que la précision sur k , toutefois les erreurs dues à la self-absorption disparaissent et comme les raies ultimes sont en général des raies d'arc, elles sont aussi les plus précises.

D'autre part dans notre méthode il n'y a aucun inconvénient à se trouver dans la partie de sous-exposition, de sorte que l'on conserve une précision élevée jusqu'aux plus faibles concentrations.

Contrôle.

Nous avons exécuté de nombreuses expériences de contrôles en partant de concentrations données, nous avons opéré d'une part avec différents éléments : en particulier Be, Fe, W, V, Mn, Cr, Zn, Co..., d'autre part dans un intervalle de concentration allant de 1% à 0,005 %.

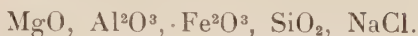
Nous avons ainsi pu vérifier l'absence d'erreur systématique.

Après la mise au point, les écarts observés furent toujours inférieurs à 5%, souvent même à 1%, dépendant du nombre de raies utilisables et de la précision des pesées. (Voir tableau ci-après.)

TABLEAU V

ÉLÉMENT B	X % THÉORIQUE A 0,01 PRÈS	X % TROUVÉ	OBSERVATIONS
BeO	0,50	0,510 0,495 0,505	Be ne présente qu'une ou deux raies utilisables dans l'ultra-violet de 2.500 à 4.000 Å.
BeO	0,020	0,0198 0,0190	
SnO ²	0,020	0,0186 0,0210	Étudié en présence et en absence de Na.
Cr ² O ³	0,50	0,497	
Fe ² O ³	0,20	0,200	

A était constitué des mélanges de :



Les causes d'erreurs résiduelles sont :

- 1) la distillation fractionnée dans l'électrode,
- 2) l'auto-absorption.

1) Pour éviter les erreurs dues à la distillation fractionnée, il faut traiter les 2 électrodes servant à faire les clichés I et II minutieusement de la même façon.

2) L'auto-absorption ne se manifeste que pour des concentrations assez importantes et à ce moment il y a en général d'autres raies utilisables. Les raies présentant de l'auto-absorption se signalent alors immédiatement. En effet elles donnent des valeurs de k nettement trop petites. Dans la détermination graphique de k le point figuratif se trouve déporté à gauche. A tout écart dans ce sens il faut vérifier si l'on a affaire à une raie suceptible d'auto-absorption.

Pour les faibles concentrations le nombre de raies utilisables diminuent, mais comme les raies ultimes sont en général des raies d'arc donc moins capricieuses et que l'auto-absorption n'est plus à craindre, la précision reste bonne.

Mais il peut arriver :

1) que le spectrogramme de A soit très riche en raies (fer, cuivre, ... etc.), la méthode conduit encore à en doubler le nombre. Il peut alors se produire des superpositions de raies ;

2) que les raies sensibles de B se trouvent dans des régions du spectre présentant des bandes. Ici aussi il peut se produire des superpositions ;

3) que les raies sensibles de B se trouvent au voisinage d'une forte raie de A, présentant un dégradé de part et d'autre pouvant s'étaler assez loin ; dans ce cas également le rapport des intensités sera faussé.

On peut supprimer ces 3 causes d'erreurs en modifiant légèrement la technique opératoire.

Le principe de la méthode reste le même, mais on ne

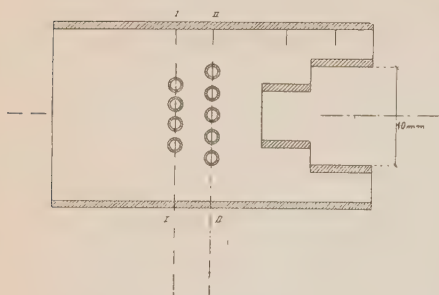


FIG. 15. — Diaphragme spécial se plaçant devant la fente du spectrographe.

déplace plus le spectre I par rapport au spectre II. On prend le cliché I en plaçant devant la fente du spectrographe un diaphragme de la forme représentée sur la figure n° 15 dans la position I.

Après développement il apparaît sur la plaque 4 tronçons de raie de même intensité séparés par un

intervalle égal à leur longueur. Immédiatement après le cliché I on prend le cliché II en amenant le diaphragme dans la position II devant la fente.

Le deuxième cliché, qui sera dégradé par le secteur tournant, viendra s'intercaler entre les tronçons du premier sur un fond de plaque photographique encore vierge (voir fig. n° 16).

Les 3 causes d'erreurs ci-dessus sont donc supprimées.

Le dépouillement se fait à l'aide de la formule simplifiée trouvée plus haut ;

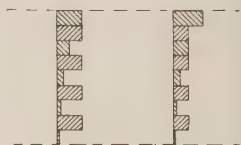


FIG. 16. — Disposition des raies dans l'utilisation du diaphragme de la figure 15.

$$k = m^{\cotg \alpha} \alpha \text{ avec } m = a/b \text{ et } \cotg \alpha = \frac{\log 2}{\log c/b}.$$

Avantages de la méthode.

1) Il est possible d'analyser n'importe quel élément B dans n'importe quel corps A sans être obligé de faire auparavant une série de clichés étalons avec des corps de même composition que A, mais contenant des proportions exactement connues de B.

2) Dans notre cas il n'est plus nécessaire d'avoir tous les constituants de A à l'état absolument pur. Les produits de laboratoire courants ont en général une pureté suffisante (il faut tenir compte de la perte au feu).

3) Nous avons déjà vu que la présence de certains éléments dans A modifie les intensités des raies de B dans les méthodes actuelles, ce qui a déjà causé des erreurs de plus de 100 %.

Dans la méthode des doubles raies la composition de A est rigoureusement la même pour les clichés I et II.

4) Notre méthode ne nécessite aucun appareillage spécial. Le secteur tournant et le diaphragme à trous sont faciles à réaliser.

Pour le dépouillement nous avons vu que l'on pouvait se passer de papier logarithmique.

Une bonne règle à calcul suffit.

5) Toutes les causes d'erreurs dues à la plaque photographique sont réduites au minimum possible, du fait que la même raie est photographiée dans chaque cliché pratiquement au même endroit de la plaque.

6) Alors que l'erreur moyenne était jusqu'à présent de l'ordre de 10 % nous avons vu que dans la nouvelle méthode l'erreur *maximum* peut être réduite à moins de 2 %, comme elle est la somme de 9 erreurs de signes quelconques, mais que nous avons pris en valeur absolue, l'erreur moyenne sera certainement inférieure à 1 % dans la plupart des cas.

7) S'il s'agit d'analyser toujours la même substance — contrôle de fabrication, contrôle de la pureté de matières premières, étude de la géochimie d'un élément — la méthode de Gerlach sera préférable si la précision exigée n'excède pas 10 %.

Mais il faudra un long travail préparatoire.

Or ce travail préparatoire peut être supprimé en faisant les premières analyses avec la méthode des doubles raies ; on peut alors conserver un certain nombre d'échantillons dont on a déterminé la concentration de l'élément B et leur cliché comme étalon, et une fois qu'ils sont en nombre suffisant continuer par la méthode de Gerlach.

Chaque nouveau problème qui se présente peut être traité immédiatement par la méthode des doubles raies qui donnera en plus les éléments du travail en grandes séries par la suite.

8) On peut faire porter l'analyse sur plusieurs éléments B, C, D, dans un seul cliché, il suffit de mettre $2n$, $2n'$, $2n''$, ... % des éléments B, C, D, ... dans les mélanges étalons.

9) La méthode des doubles raies s'applique particulièrement bien à l'étude de problèmes spéciaux : soit un corps A contenant des traces de l'élément B et dont on veut soit l'enrichir, soit le purifier. On lui fait subir une ou plusieurs opérations soit physiques, soit chimiques (recristallisation, distillation, etc.) dont on veut étudier le rendement. Dans le cas d'un enrichissement on prendra le spectre I avant enrichissement et le spectre II avec un échantillon prélevé après enrichissement. Pour une purification ce serait l'inverse.

Le dépouillement est identique à celui du cas général, on en déduit le rendement de l'opération.

Cette manière d'opérer peut s'appliquer à un grand nombre de problèmes, par exemple : empoisonnement de

catalyseur, maladie de Krupp et résistance à la corrosion des aciers spéciaux, rendement d'une transmutation d'éléments, etc...

10) La méthode des doubles raies s'applique aussi à l'analyse quantitative par les Rayons X pour la détermination de la proportion d'un corps cristallisé dans un autre (à l'étude).

Analyses effectuées par la méthode des doubles raies.

Dans la synthèse des rubis et des spinelles plusieurs anomalies de cristallisation sont imputées aux impuretés de l'alun d'ammonium. Il s'agissait de déterminer les impuretés et la concentration de Mn limite à partir de laquelle une poudre d'alumine est impropre à la fabrication (déchet trop important) ; Signalons que 4 recristallisations successives n'ont pas modifié pratiquement la teneur en impuretés.

D'autres problèmes relatifs aux variations de la dureté des spinelles après la trempe ont également été étudiés.

Dans un problème de pétrographie il s'agissait de savoir si deux affleurements de granit voisins provenaient d'un magma commun ou s'ils étaient sans rapport.

L'analyse a montré que les mêmes éléments à l'état de traces ne se retrouvaient pas toujours dans chacun des deux gisements, et que ceux qui s'y trouvaient avaient des concentrations fort différentes, dans ce cas on ne pouvait donc plus affirmer que les deux affleurements provenaient de la même masse.

La purification du carbone a été étudiée et contrôlée par des analyses spectrales, c'est ainsi que le bore a pu être déterminé jusqu'à une concentration de 1.10^{-6} %.

Nous avons en plus effectué un certain nombre d'analyses pour les besoins courants du laboratoire.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. KIRCHHOFF. — *Recherches sur le spectre solaire et les spectres des éléments chimiques*. Compte rendu à l'Académie royale des sciences de Berlin, 1861.
2. W. GERLACH et E. SCHWEITZER. — *Die Chemische Emissions-Spektralanalyse*. I Teil : Grundlagen und Methoden. Leipzig, 1930. II Teil : Anwendung in Medizin, Chemie und Mineralogie. Leipzig, 1933.
3. H. LUNDEGÅRDH. — *Die Quantitative Spectralanalyse der Elemente*. I Teil, Iéna, 1929. II Teil, Iéna, 1934.
A. DE GRAMONT. — *Rech. et Invent.* N^o 9, Paris, 1920.
4. C. SCHEIBE, C. F. LINSTRÖM et O. SCHNETTELER. — *Z. angew. Chem.*, 44, 1931.
5. E. PREUSS. — Beiträge zur spektralanalytischen Methodik : die quantitative Spectralanalyse im Kohlebogen. *Z. angew. Min.*, 1938.
6. R. V. HIRSCH u. M. SCHÖN. — *Z. Astrophysik*, I, 1930.
7. E. W. MÜLLER. — *Z. Physik*, 97, 1935.
8. Pouvoir réflecteur de l'alliage Hochheim voir : *Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker*. Jean d'ANS et Ellen LAX., Berlin, Springer, 1943.
9. R. MANNKOPF u. Cl. PETERS. — *Z. F. Physik*, 70, 1931.
10. R. MANNKOPF. — Anregungsvorgänge u. Ionenbewegung im Lichtbogen. *Z. F. Physik*, 76, 1932, p. 396.
11. P. O. HOFMANN. — *Physikal. Z.*, 36, 1935.
12. E. V. ANGERER. — *Wissenschaftliche Photographie*. Leipzig, 1943, A. V. G.
13. *Handbuch der wissenschaftlichen u. angewandten Photographie*, Ed. V. par W. MEIDINGER.
14. WIEN-HARMS. — *Handbuch der Experimentalphysik*, Bd. XXVI.
15. J. H. WEEB. — *Journ. Opt. Soc. Amer.*, 23, 1933.

On trouvera une bibliographie complète concernant l'analyse spectrale dans :

- 1) *Physikal. Methoden der analyt. Chemie*. I Teil : — Chemische Spectralanalyse de G. SCHEIBE. Leipzig, 1933, A. V. G.

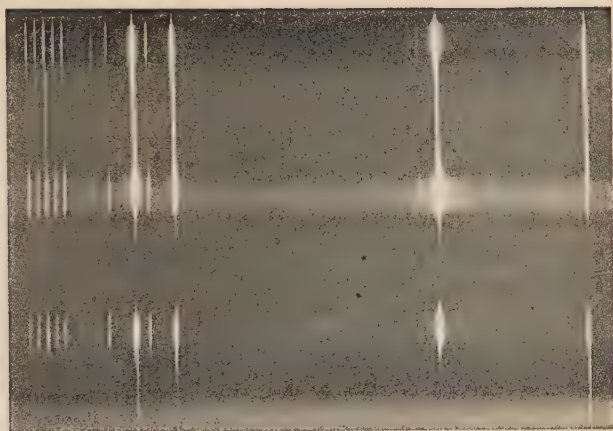
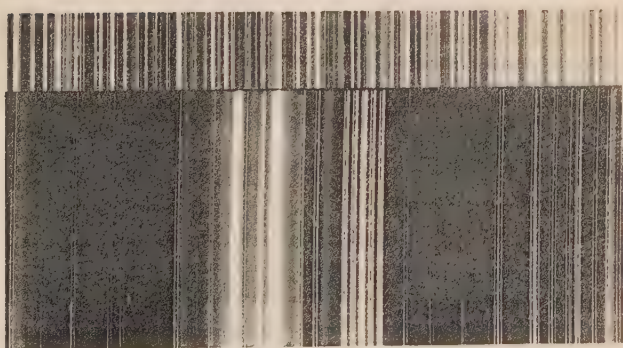


Fig. 1

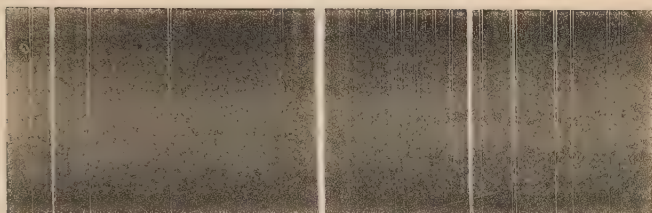


Fe

Fe Mg

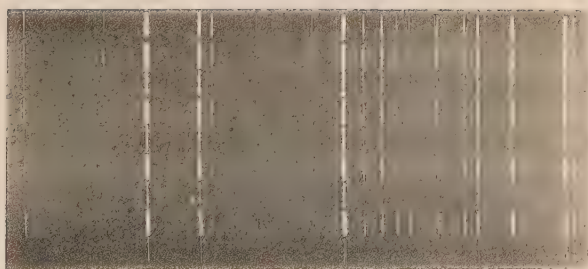
Fig. 2





Cr Cr

Fig. 3



Be

Fig. 4

- 2) F. LÖWE. — *Optische Messungen des Chemikers u. des Mediziners*. Leipzig, 1939. Th. Steinkopf.
-

Clichés.

Le cliché n° 1 montre : en bas un spectre pris en courant continu, en haut le même en courant alternatif (l'image de l'arc projetée sur la fente du spectrographe).

Le cliché n° 2 représente : en haut le spectre de Fe, en bas une analyse par la méthode des doubles raies de Fe dans Al + Mg.

Le cliché n° 3 se rapporte à l'exemple numérique donné (détermination de Cr).

Le cliché n° 4 montre une analyse de Be à l'aide du diaphragme spécial cité page 35.

SUR UN DISPOSITIF
PERMETTANT DE DÉTERMINER LES PROPRIÉTÉS
DE BIRÉFRINGENCE DES CRISTAUX.

PHASEMÈTRE

PAR C. GAUDEFROY.

Dans la pratique courante, la détermination du signe d'une vibration (autrement dit la distinction entre n_g et n_p), dans une lame examinée en lumière parallèle et d'un signe optique en lumière convergente, se fait à l'aide d'un polariseur et d'un analyseur, généralement croisés. La lame est placée entre eux, orientée à 45° de ses extinctions. On superpose à cette lame des lames auxiliaires : quart d'onde, teinte sensible, ou biseau compensateur, également orientées à 45° de leurs extinctions.

Ici, on introduit, au-dessus ou au-dessous de la lame étudiée, un quart d'onde dans sa position d'extinction propre, et on fait tourner le polariseur contigu au quart d'onde. Nous ne parlerons que du cas où c'est l'analyseur qui tourne : le quart d'onde est placé entre lui et la lame ; l'autre cas est équivalent à celui-ci.

La rotation doit pouvoir atteindre 180° .

Ce dispositif est utilisé depuis de Sénarmont pour la mesure des faibles retards en lumière monochromatique ; ici nous l'employons en lumière blanche.

Dans l'explication des phénomènes qui conduisent aux

déterminations optiques, nous nous servirons de la représentation de Poincaré ⁽¹⁾.

1° Examinons d'abord l'effet de ce dispositif sur une lame éclairée en *lumière parallèle monochromatique*.

La vibration sortant du polariseur est rectiligne : on la représente par P, un point de l'équateur sur la sphère de Poincaré (fig. 1). Les vibrations de la lame étudiée étant à 45° de celle du polariseur, nous les représenterons par L et L' à 90° de P. L'effet de biréfringence de cette lame se traduit par une rotation du point P autour de LL', et l'angle 2 θ de la rotation est donné par la relation entre δ, le retard ou la différence de marche, et 2 θ la différence de phase, mesurée en degrés :

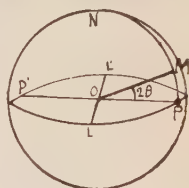


FIG. 1.

$$\delta = \frac{\theta}{180} \cdot \lambda.$$

Le point M résultant de cette rotation est sur le méridien NP : il représente une vibration elliptique dont les axes de symétrie sont parallèles aux vibrations désignées par P et P'.

Ensuite vient le quart d'onde, dont les vibrations sont parallèles à ces mêmes directions ; leurs points représentatifs se placent en Q et Q', coïncidant avec P et P' (fig. 1). Son effet se traduit par une rotation MM' de 90° autour de QQ'. Par suite M' est sur l'équateur : c'est une vibration rectiligne, et l'angle QOM' est évidemment égal à QOM, c'est-à-dire à 2 θ. On pourra éteindre cette vibration rectiligne par l'analyseur en le tournant d'un angle θ moitié de

(1) Voir Ch. MAUGUIN, dans ce Bull., t. XXXIV, 1911.

QOM' à partir de sa position primitive qui éteignait la lumière sortant du polariseur.

Notons tout de suite une difficulté : il y a deux manières d'amener l'analyseur de sa position primitive à la nouvelle : on peut le tourner à droite ou à gauche ; ces deux angles sont supplémentaires ; lequel choisir ? Cette ambiguïté est facilement levée lorsque le retard de la lame est inférieur à un quart d'onde, ce qui correspond à une différence de phase inférieure à 90° et à une rotation de l'analyseur inférieure à 45° ; l'angle supplémentaire de ce dernier, supérieur à 135° , ne peut être confondu avec lui.

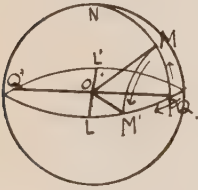


FIG. 2.

Pour des angles θ quelconques, on peut se guider sur le sens de rotation donné par la sphère de Poincaré. Mais il faut d'abord définir le sens de rotation par lequel se traduit l'effet d'une lame biréfringente. Deux manières de le faire se présentent qui sont équivalentes. On peut admettre d'abord que le sens de cette rotation est inverse de celui des aiguilles d'une montre (fig. 1), pour un observateur placé en L, position représentative de la vibration rapide ; alors, la deuxième rotation autour de QQ' sera aussi dirigée en sens inverse des aiguilles d'une montre pour un observateur placé en Q, si cette lettre correspond à la vibration rapide de la deuxième lame. Ces deux rotations composantes équivalent à une seule qui se fait autour de NS dans le sens des aiguilles d'une montre pour un observateur placé au pôle N. Mais on pourrait aussi bien admettre la convention contraire pour le sens des rotations composantes, la rotation résultante conserverait le même sens. C'est le sens qui va de Q vers L, par une rotation de 90° seulement ; c'est aussi le sens qui va de Q' vers L' sur la

sphère de Poincaré. Ce sens est également celui de la rotation de l'analyseur. Dans la suite, nous le désignerons par \overrightarrow{QL} : il définit le sens positif de mesure des différences de phase ou le sens des phases croissantes.

Pour donner un caractère tangible à cette règle, si la lame quart d'onde porte un trait parallèle à la vibration lente, comme c'est l'usage, et la lame étudiée aussi, la différence de phase se mesure par une rotation de l'analyseur dans le sens \overrightarrow{QL} , qui va du trait du quart d'onde vers celui de la lame par un angle de 45° seulement.

Arrivons maintenant à l'*éclairage en lumière blanche*. Pour la plupart des lames cristallines, le retard mesuré en unités métriques, en microns par exemple, varie peu avec la longueur d'onde. Que les radiations soient le jaune ou les extrêmes rouge ou violette on a les égalités approchées :

$$\delta = \frac{\theta_R}{180} \cdot \lambda_R = \frac{\theta}{180} \cdot \lambda_J = \frac{\theta_V}{180} \cdot \lambda_V.$$

Et puisque $\lambda_R > \lambda_J > \lambda_V$ on a aussi : $\theta_R < \theta_J < \theta_V$.

Par suite, les points représentatifs des vibrations à la sortie de la lame sont ordonnés comme R, J, V, dans le sens croissant sur le méridien NP (fig. 3).

Quant au quart d'onde, en supposant qu'il conserve les propriétés de quart d'onde pour toutes les radiations, les vibrations qui en sortent ont leurs points représentatifs sur l'équateur dans l'ordre R', J', V', des phases croissantes.

Et cette fois, quand l'analyseur tournera dans ce sens, il éteindra successivement le rouge, le jaune et le violet. Les teintes résultantes varieront : quand le rouge est éteint,

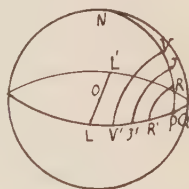


FIG. 3.

le bleu et le violet dominant, quand c'est le jaune qui est éteint, la couleur résultante est un mélange de rouge et de violet ; et quand c'est le violet, le rouge domine. Or le rouge violacé est familier à ceux qui font des déterminations optiques, c'est la teinte de transition du bleu au rouge, dite teinte sensible. Retenons que le sens de rotation \overrightarrow{QL} est celui pour lequel l'analyseur fait virer le bleu ou le violet au rouge.

C'est un critère. Il n'est pas besoin de connaître quoi que

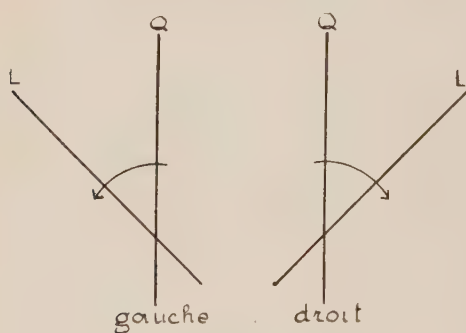


FIG. 4.

ce soit sur la valeur de θ , nous savons que la transition du bleu violet au rouge se fait par une rotation de sens \overrightarrow{QL} (fig. 4).

L'application en est immédiate. Pour savoir laquelle des deux vibrations d'une lame est la plus lente (n_g), ayant mis la vibration lente du quart d'onde par exemple dans le plan de symétrie de l'appareil et celui de l'observateur, s'il faut donner à l'analyseur une rotation à droite pour voir la teinte sensible virer au rouge, c'est que la vibration lente est à 45° à droite ; s'il faut tourner à gauche, elle est à 45° à gauche.

Il faut cependant tenir compte des défauts de la lame quart d'onde. Elle n'est exacte que pour une seule longueur d'onde, généralement une longueur d'onde moyenne du spectre, dans le jaune. Dans ce cas elle est inférieure à un quart d'onde, pour le rouge et supérieure pour le violet. L'effet de ces imperfections est représenté sur la figure 5 où le point J' représente une vibration rectiligne, tandis que les points R' et V' , un peu écartés de l'équateur, représentent des vibrations elliptiques assez aplaties, qui ne peuvent pas être éteintes complètement par l'analyseur. Ces défauts altèrent les teintes ; mais pour l'usage que nous voulons en faire l'inconvénient n'est pas grave : il suffit que la transition du bleu ou du violet au rouge soit reconnaissable sans ambiguïté, et c'est ce que montre l'expérience.

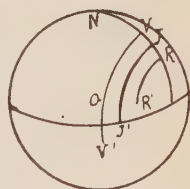


FIG. 5.

Il reste à définir les limites d'application de ce procédé. Pour cela, donnons-nous une vue d'ensemble de tous les cas possibles : remplaçons la lame à faces parallèles par un biseau ou bien par un compensateur de Babinet sur lequel on aperçoit l'échelle entière des teintes, depuis le noir de retard nul, jusqu'au blanc d'ordre supérieur.

La rotation de l'analyseur produit un déplacement d'ensemble des teintes, et le sens du déplacement se renverse quand on change le sens de la rotation. Quand elle s'effectue dans le sens \vec{QL} , les franges se déplacent vers l'extrémité épaisse du biseau ; et quand l'angle de rotation atteint 180° , le déplacement atteint un ordre, ce qui rétablit exactement l'échelle avec son aspect primitif. Entre deux positions de l'analyseur à 180° l'une de l'autre, chaque teinte change progressivement de nuance ; et notamment la teinte sensible conserve un caractère intermédiaire entre

celle qu'on observe à sa droite et à sa gauche quand l'analyseur est dans son orientation primitive.

Voyons d'abord le phénomène au premier ordre. Pour une rotation de sens \overrightarrow{QL} , la frange sombre de retard nul se déplace vers l'extrémité épaisse du biseau. Au début, elle reste très sombre et son irisation n'est pas sensible. Au lieu de suivre des yeux la frange, si nous fixons des yeux un point du biseau où le retard est inférieur à un quart d'onde, ce point commence par s'assombrir, jusqu'au moment où il est atteint par le centre de la frange. En des points plus écartés de l'origine, la frange commence à s'insérer d'une couleur bleuâtre sombre vers les épaisseurs croissantes et de roux du côté de l'origine. Ensuite, quand la frange atteint un point où le retard est d'une demi-onde, l'irisation se manifeste par des teintes déjà très vives. Puis elles pâlisent progressivement. Si on fixe des yeux un point quelconque de cette région, il est traversé par une teinte sensible qui l'atteint en premier lieu par le bleu, puis par le violet, puis par le rouge. Nous retrouvons donc ici la transition du bleu au rouge par une rotation \overrightarrow{QL} comme sur les lames à faces parallèles.

La règle que nous avons admise d'abord mérite donc d'être complétée ou interprétée en ce qui concerne le début de l'échelle chromatique : une lame à faces parallèles de faible retard ne montre pas de teinte de transition, mais elle s'assombrit progressivement dès le début de la rotation, ce qui d'ailleurs est un caractère aussi sûr que la transition du bleu au rouge. Elle deviendrait plus brillante si l'on tournait l'analyseur en sens contraire.

En somme, ce procédé de détermination du signe d'une vibration s'applique depuis les plus faibles retards jusqu'au quatrième ordre.

2° *Recherche du signe optique des cristaux en lumière convergente.*

Sur les anneaux irisés d'un uniaxe, la rotation de l'analyseur détermine les mêmes mouvements que sur les franges d'un biseau. Dans deux secteurs opposés ils se déplacent vers le blanc d'ordre supérieur ; et dans les deux autres, vers le centre de la croix noire. Par une inversion du sens de rotation, les anneaux convergent là où ils divergeaient et vice versa. Le signe optique s'en déduit facilement. Les vibrations en un point d'un anneau sont : l'une radiale, l'autre tangente. Dans un cristal positif, les radiales sont plus lentes ; dans un cristal négatif elles sont plus rapides, ce qui permet de retrouver le sens \overrightarrow{QL} pour lequel les anneaux divergent.

Prenons par exemple un cristal positif ; et supposons que le quart d'onde a sa vibration lente (son trait) dans le plan de symétrie de l'appareil aussi bien que de l'observateur. La rotation à droite est de sens \overrightarrow{QL} pour le secteur dont la bissectrice est à 45° à droite, et de sens contraire pour le secteur de gauche. Aussi, les anneaux divergent à droite pour une rotation à droite ; ils divergent à gauche pour une rotation à gauche. Avec un cristal négatif, ils divergent à droite pour une rotation à gauche.

Lorsque l'épaisseur de la lame est si faible qu'on ne distingue que la croix noire, la rotation de l'analyseur montre avec netteté la décomposition de la croix noire et la formation de deux taches noires que l'on provoque ordinairement par l'introduction d'un quart d'onde à 45° .

Le signe des biaxes n'offre aucune difficulté particulière à condition de porter son attention sur les anneaux isochromatiques qui embrassent à la fois les deux pôles, parce que ces anneaux suivent la même marche que ceux des uniaxes.

Pouvoir rotatoire.

En lumière parallèle, le sens du pouvoir rotatoire se constate directement par la rotation de l'analyseur (ou du polariseur) sans lame auxiliaire.

En lumière convergente, il y a lieu de signaler que le dispositif dont nous parlons produit, par la rotation de l'analyseur, des anneaux spiralés tournant à droite pour un cristal droit et symétriques pour un gauche. Ces spirales à deux branches ressemblent à celles qu'on obtient par l'introduction d'un quart d'onde à 45° .

Mesure du retard.

Quand on veut l'appliquer à la lumière blanche, l'expression $\varepsilon = \frac{\theta}{180} \cdot \lambda$ demande une fixation conventionnelle de la longueur d'onde. On choisit ordinairement la longueur d'onde $\lambda_J = 0 \mu 550$.

Sauf pour le premier ordre, θ est supérieur à 180° , on peut l'écrire $\theta = k \cdot 180 + \beta$; où k est l'ordre du retard (entier) et β le plus petit angle de rotation de l'analyseur dans le sens \overrightarrow{QL} .

On évalue k et β séparément.

1° L'appréciation de k peut se faire par des comparaisons entre les qualités de teintes sensibles. La première (ou de 1^{er} ordre) se distingue des suivantes par la vivacité et la franche opposition des teintes voisines ainsi que par l'obscurité très marquée du violet ; la deuxième est plus nuancée avec un violet plus lumineux ; dans la troisième, le violet est presque insensible : on y voit plutôt une succession brusque du rose au vert ; la quatrième est difficilement utilisable. Puisqu'en tournant l'analyseur on fait apparaître

une teinte sensible sur la lame, on appréciera entre lesquelles de ces trois elle se place.

2° β est l'angle dont il faut tourner l'analyseur dans le sens \overrightarrow{QL} , depuis sa position primitive en croix avec le polariseur, jusqu'à l'apparition de la teinte sensible, pour laquelle le jaune moyen du spectre est éteint.

La précision de cette mesure diminue avec les ordres croissants.

On peut l'augmenter en regardant le faisceau lumineux à travers un filtre coloré. Ce filtre ne doit laisser passer qu'une bande de spectre assez étroite ; et la longueur d'onde la plus efficace, λ_e , est mesurée en remplaçant la lame étudiée par une autre de retard connu, défini par un procédé plus précis, comme le spectre cannelé. Pour mesurer β on tourne l'analyseur jusqu'à l'extinction de la lame ou son minimum d'éclairement. Le retard s'exprime en fonction de la longueur d'onde efficace :

$$\delta = \frac{\theta}{180} \cdot \lambda_e.$$

SUR LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DES ARSÉNIURES CUBIQUES

PAR G. JOURAVSKY.

Dans une note récente (1) R. J. Holmes rend compte des résultats de nombreuses synthèses d'arséniures supérieurs de cobalt, de nickel et de fer contrôlées par les rayons X. Ces travaux l'ont amené à nier l'existence des biarséniures cubiques. Il propose une nomenclature dans laquelle les noms de smaltine, chloanthite et arsénoferrite sont supprimés. Passant d'autre part en revue les travaux antérieurs, Holmes arrive à la conclusion que le déficit en arsenic dans les arséniures présumés cubiques est dû à la présence de biarséniures orthorhombiques qui ont échappé au contrôle microscopique.

L'étude des arséniures provenant des gisements de cobalt de la région de Bou-Azzer (Maroc du Sud), m'a permis d'établir quelques faits nouveaux, qui, tout en confirmant les idées essentielles de Holmes, peuvent néanmoins conduire à modifier certaines conclusions de cet auteur.

L'hypothèse de l'existence des biarséniures cubiques s'appuyait sur les observations microscopiques et les données chimiques suivantes :

1) Résultats des analyses globales des minéraux reconnus isotropes qui donnaient au paramètre $\frac{\text{molécules (As+S)}}{\text{molécules (Co+Ni+Fe)}}$ une valeur inférieure à 3.

2) Observations microscopiques en lumière réfléchie sur des sections polies d'arséniures isotropes corrodées par l'acide nitrique dilué 1 : 1. Cette corrosion faisait apparaître une zonalité nette dans les cristaux qu'on expliquait par l'existence d'une association orientée de lamelles de skutterudite intacte et de smaltine corrodée.

3. Attaque sélective des minerais isotropes pulvérisés par l'acide nitrique dilué 1 : 1, dont les résultats semblaient indiquer l'enrichissement du résidu en arsenic et l'appauvrissement de la solution en cet élément (2).

Nous allons démontrer que :

1) Les renseignements apportés par les attaques sélectives sont sans valeur.

2) L'arséniure cubique corrodé en section polie par l'acide nitrique dilué 1 : 1 n'est pas nécessairement un biarséniure.

3) Le fait que dans les arséniures cubiques le paramètre $\frac{\text{molécules (As+S)}}{\text{molécules (Co+Ni+Fe)}}$ a une valeur inférieure à 3 peut s'expliquer autrement que par l'hypothèse d'Holmes.

1) La méthode de l'attaque sélective consiste à faire digérer la poudre de l'arséniure pendant 3 ou 5 minutes, à froid, dans l'acide nitrique dilué (1 : 1), puis à analyser le résidu et la solution.

Mais l'oxydation de l'arsenic contenu dans le minerai par l'acide nitrique dilué n'est pas complète. J'ai pu en effet extraire du résidu de l'attaque nitrique une quantité notable d'arsenic en faisant digérer ce résidu pendant quinze minutes dans une solution de soude caustique à 10 %. La même solution alcaline n'agit pas sur le minerai qui n'a pas été préalablement attaqué par l'acide nitrique. En considérant l'arsenic non oxydé comme partie intégrante de l'ar-

séniure non attaqué par l'acide nitrique on fausse donc notablement sa composition chimique.

2-3) Dans la collection des mines de Bou-Azzer se trouvent des échantillons de minerai du filon 53 (région des Aït Amane) comprenant des cristaux d'arséniures cubiques d'une dimension exceptionnelle. Ces cristaux peuvent atteindre 5 cm. de diamètre; ils ne présentent que des faces (111) brillantes et (001) plus ternes; parfois apparaissent des petites faces (011). En section polie, ils sont isotropes et semblent être homogènes, mais l'attaque nitrique fait apparaître une structure zonée particulière: un noyau complètement terni est entouré d'une croûte brillante de 2-5 mm. d'épaisseur. Dans deux de ces cristaux des fragments de la croûte d'une part et du noyau d'autre part, polis de tous côtés et reconnus homogènes sous le microscope ont été soumis à l'analyse (cristaux 1 et 2). Un autre cristal (cristal 3), de formes cristallographiques identiques, mais plus petit, provenant du gisement d'Aubed I dans la même région, a été aussi étudié en section polie et analysé. Isotrope, ce cristal présente après l'attaque par l'acide nitrique dilué 1 : 1 une structure zonée, épousant ses formes. Les zones corrodées et les zones intactes se succèdent alternativement, la surface ternie formant environ la moitié de la surface résistante.

Ci-contre les résultats d'analyses de ces trois cristaux (voir page 319).

De l'ensemble de ces données microscopiques et chimiques on peut déduire les conclusions suivantes :

1° Les skutterudites riches en nickel (plus de 25 % de cet élément dans les bases) sont ternies en 3 minutes par l'acide nitrique dilué 1 : 1. Il est donc incorrect de distinguer la smaltine de la skutterudite par ce seul caractère.

CRISTAL 1				CRISTAL 2				CRISTAL 3	
NOYAU		GROUTE		NOYAU		GROUTE		TOTALITÉ	
Teneur %	Millimo- lécules	Teneur %	Millimo- lécules	Teneur %	Millimo- lécules	Teneur %	Millimo- lécules	Teneur %	Millimo- lécules
Co.....	12,83	47,03	289	41,90	202	47,77	304	12,86	218
Ni.....	5,56	4,40	24	7,27	423	4,40	49	5,54	94
Fe.....	2,87	3,01	54	2,02	38	2,80	50	2,65	48
As.....	78,40	77,75	4.037	78,50	4.046	77,84	1.038	79,49	4.056
S.....	0,77	1,07	33	0,61	49	1,15	36	0,45	44
Total.....	100,43	100,26		100,30		100,66		100,69	

VALEURS DES RAPPORTS MOLÉCULAIRES

$\frac{\text{As} + \text{S}}{\text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe}}$	2,94	2,92	2,93	2,90	2,97
$\frac{\text{As}}{\text{S}}$	43	31	55	29	75
Co	60,2	78,7	55,6	81,4	60,5
$\frac{\text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe}}{\text{Ni}}$	25,8	6,6	33,9	5,1	26,1
$\frac{\text{Co} + \text{Ni} + \text{Fe}}{\text{Fe}}$	14,0	44,7	40,5	43,5	13,4

2° Un cristal ayant une composition de skutterudite presque théorique $\left[\frac{(As+S)}{(Co+Ni+Fe)} = 2,97 \text{ et } \frac{As}{S} = 75 \right]$ peut apparaître zoné après l'attaque nitrique. Cette zonalité ne peut s'expliquer au point de vue chimique que par la répartition inégale des bases entre les zones.

3° Il est aisé de calculer la relation théorique entre les paramètres $\frac{As+S}{Co+Ni+Fe}$ et $\frac{As}{S}$ dans le cas d'une solution solide d'un sulfoarséniure de cobalt ou de nickel ($RAsS$) dans la skutterudite. Les analyses ci-dessus donnent, aux erreurs d'expérience près, la même relation entre ces paramètres. On peut donc considérer les minéraux analysés comme une solution solide d'un sulfoarséniure dans la skutterudite. Toutefois, comme le démontrent d'autres analyses en ma possession et que j'espère pouvoir publier ultérieurement l'explication précédente s'applique mal aux skutterudites moins riches en arsenic $\left[\frac{(As+S)}{(Co+Ni+Fe)} < 2,90 \right]$.

Dans ce cas, il semble difficile de ne pas admettre la possibilité de remplacement de l'arsenic dans le réseau cristallin du triarséniure par le métal.

4° Enfin il faut noter que la skutterudite riche en nickel cristallise avant la skutterudite pauvre en nickel.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. J. HOLMES. — *Bul. Géol. Soc. Amer*, Vol., 58, 1947, p. 299.
 - (2) ORCEL et JOURAVSKY. — Congrès Int. Mines Met. Géol. Appl. 7, Sess. 1935, p. 207.
-

PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE DIVERS CRISTAUX MÉTALLIQUES

PAR L. CAPDECOMME, T. CAMBON ET J. FARRAN.

Nous avons appliqué à divers alliages métalliques la méthode décrite par l'un de nous dans ce Bulletin (8) (11), en vue de la détermination de leurs caractères optiques : anisotropie de réflexion, ordre de grandeur des rotations dues à l'anisotropie, sens de variation de l'anisotropie en fonction de la longueur d'onde, couleurs dues à l'anisotropie entre polariseurs croisés.

Les résultats figurent dans les tableaux suivants :

COMPOSITION DE LA PHASE ÉTUDIÉE	SYSTÈME CRISTALLIN	SYMMÉTRIE OPTIQUE	ROTATION MAXIMA	SENS DE VARIATION DE L'ANISOTROPIE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE	COULEURS DE DISPERSION	RÉFÉRENCES CONCERNANT LES PHASES ÉTUDIÉES
<i>Alliages Cu-Sn (bronzes)</i>						
Phase à 31 % de Sn environ...	Hexagonal	Uniaxe négatif	$\frac{4}{2}^{\circ}$	Croissante	Jaune orangé et vert	(7) (18)
Cu ³ Sn	Hexagonal	Uniaxe positif	2°	Croissante	Orangé et bleu pâle	(9)
Cu ³ Sn ²	Hexagonal	Uniaxe négatif	$\frac{4}{2}^{\circ}$	Décroissante	Gris bleuté	
Sn	Quadratique	Uniaxe négatif	$1^{\circ} \frac{4}{2}$	Décroissante	et blanc jaunâtre Gris violacé et brun rougeâtre	
<i>Alliages Cu-Sb</i>						
Cu ³ Sb	Hexagonal	Uniaxe positif	$1^{\circ} \frac{4}{2}$	Décroissante	Bleuâtre et jaune clair	(7) (18)
Cu ² Sb	Quadratique	Uniaxe négatif	1°	Croissante	Rouge violacé et jaune clair	(9)
Sb	Rhomboédrique	Uniaxe négatif	$3^{\circ} \frac{4}{2}$	Croissante	Rouge clair et bleu foncé	
<i>Alliages Fe-Si</i>						
Fe ³ Si ²	Hexagonal	Uniaxe négatif	2°	Décroissante	Gris bleuté et jaune clair	(7) (18)
Fe ² Si ⁵	Quadratique	Uniaxe négatif	4°	Croissante	Jaune orangé et bleu	

COMPOSITION DE LA PHASE ÉTUDIÉE	SYSTÈME CRISTALLIN	SYMMÉTRIE OPTIQUE	ROTATION MAXIMA	SENS DE VARIATION DE L'ANISOTROPIE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE	COULEURS DE DISPERSION	REFERENCES CONCERNANT LES PHASES RÉTILAIRES
Mn ² Si.....	Hexagonal	<i>Alliages Mn-Si</i>		Décroissante	Gris bleuté et jaune clair	(7) (18)
Mn Si ²	Hexagonal	Uniaxe négatif	1°	Croissante	Jaune orangé et bleu	
		Uniaxe négatif	2°			
		<i>Alliages Cr-Si</i>				(3) (7) (18)
Phase à 15°/° de Si environ...	Orthorhombique?	Uniaxe positif	½°	Décroissante	Gris et jaunâtre	
Cr Si ²	Hexagonal	Uniaxe négatif	1°	Croissante	Jaune orangé et vert bleu	(3) (7) (18)
		<i>Alliages Co-Si</i>				
Co ² Si... ..	Orthorhombique	Biaxe	Moins de 1°	Décroissante	Tintes variant entre jaune, gris clair et gris bleuté	(7) (18)
		<i>Alliages Ni-Si</i>				
Ni ³ Si... ..	?	Uniaxe négatif	½°	Décroissante	Gris bleuté et jaune	(7) (18)
Ni ² Si... ..	?	Uniaxe négatif	1°	Croissante	Rouge violacé et vert	
Ni Si ²	?	Orthorhombique			Rouge violacé et vert bleu, sur p. Jaune brun et bleu sur h ¹ . Jaune orangé et vert bleu sur g ¹	
		{ Ra = Rp	Sur p : ½°			
		{ Rb = Rm	Sur h ¹ : 1°			
		{ Rc = Rg	Sur g ¹ : 1° ½			

COMPOSITION DE LA PHASE ÉTUDIÉE	SYSTÈME CRISTALLIN	SYMMÉTRIE OPTIQUE	ROTATION MAXIMA	SENS DE VARIATION DE L'ANISOTROPIE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE	COULEURS DE DISPERSION	RÉFÉRENCES CONCERNANT LES PHASES ÉTUDIÉES
<i>Siliciures divers</i>						
Cu ³ Si.....	Hexagonal	Uniaxe négatif	1°	Croissante	Rouge violacé et bleu	(7) (18)
Mo Si ²	Rhomboédrique	Uniaxe positif	2°	Croissante	Jaunâtre et gris vert	(7) (21)
W Si ²	Rhomboédrique	Uniaxe positif	1°	Croissante	Gris clair et gris bleu	(7) (21)
Zr Si ²	Pseudo-? Quadratique	Uniaxe négatif	4° 2°	Décroissante	Gris bleuté et jaune orangé	(7) (19)
Ca Si ²	Hexagonal	Uniaxe positif	Très forte	Décroissante	Bleu et rose	(10)
<i>Alliages d'aluminium</i>						
Al ² Cu.....	Quadratique	Uniaxe positif	2°	Croissante	Orangé et bleu très vifs	(5) (10)
Al ³ Ti.....	Quadratique	Uniaxe négatif	4° 2°	Croissante	Orangé et bleu vifs	(13)
Al ³ Ca.....	?	Uniaxe négatif Ra = Rg	1° 4° 1 1 1 2°	Croissante	Vert et violet Orangé	(17)
Al ³ Ni.....	Orthorhombique	Rb = Rm Rc = Rp	Sur h ¹ : 1° Sur g ¹ : 1°	Croissante	et vert sur p Jaune et bleu sur h ¹ Jaune et bleu sur g ¹	(6)

COMPOSITION DE LA PHASE ÉTUDIÉE	SYSTÈME CRISTALLIN	SYMÉTRIE OPTIQUE	ROTATION MAXIMA	SENS DE VARIATION DE L'ANISOTROPIE EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE	COULEURS DE DISPERSION	RÉFÉRENCES CONCERNANT LES PHASES ÉTUDIÉES
Al ³ Fe.	Orthorhombique	$\left. \begin{array}{l} Ra = Rp \\ Rb = Rg \\ Rc = Rm \end{array} \right\}$	Sur p : $1^{\circ} \frac{1}{2}$ Sur h ¹ : 1° Sur g ¹ : 1°	Décroissante Croissante Décroissante	Gris bleuté et brun jaune sur p Jaune et gris clair sur h ¹ Jaune et gris sombre sur g ¹ Jaune orangé et bleu violacé	(2) (15)
Al ³ Mn.	Quadratique	Uniaxe positif	$\frac{4}{3}^{\circ}$	Décroissante		(16)
Al ⁵ Mn.	?	Orthorhombique : $\left. \begin{array}{l} Ra = Rp \\ Rb = Rm \\ Rc = Rg \end{array} \right\}$	2°	Croissante	Jaune clair à gris bleuté	(4) (16)
Al ⁴ Ba.	Quadratique	Uniaxe positif	1°	Croissante	Jaune sombre et gris très clair	(1) (14)
Al ⁴ Ce.	?	Uniaxe négatif	$\frac{4}{2}^{\circ}$	Décroissante	Gris bleuté et jaune clair	(20)
Al ⁴ Co.	?	Uniaxe négatif	$\frac{4}{2}^{\circ}$	Croissante	Jaune clair et gris bleu	(15)

BIBLIOGRAPHIE

1. K. R. ANDRES et E. ALBERTI. — *Zeits. f. Metallkunde*, 27, 1935, p. 126-128.
 2. E. BACHMETEV. — *Zeits. f. Krist.*, III, 1933, p. 575 à 586.
 3. B. BOREN. — *Ark. Kem. Mineral. Geol.*, 11 a, 1933, p. 1 à 28.
 4. A. J. BRADLEY et Ph. JONES. — *Zeits. f. Krist.*, II, 1928, p. 685.
 5. A. J. BRADLEY et Ph. JONES. — *Journ. Inst. Met.*, 51, 1933, p. 131-138.
 6. A. J. BRADLEY et A. TAYLOR. — *Phil. Mag.*, 23, 1937, p. 1049.
 7. T. CAMBON. — Thèse Sciences. Toulouse, 1947.
 8. L. CAPDECOMME. — *B. S. F. M.*, 63, 1940, p. 19-56.
 9. L. CAPDECOMME. — *B. S. F. M.*, 64, 1941, p. 160-170.
 10. L. CAPDECOMME. — *Métaux, corrosion, usure*, 16, 1941, p. 77-78.
 11. L. CAPDECOMME. — *B. S. F. M.*, 66, 1943, p. 79-104.
 12. L. CAPDECOMME. — *B. S. F. M.*
 13. J. FARRAN. — Thèse Sciences. Toulouse, 1947.
 14. L. GUILLET. — *Les métaux légers et leurs alliages*, 2 (1^{re} partie), 1940, Dunod.
 15. GÜRGER. — *Zeits. f. anorg. Chemie*, 57, 1908, p. 113.
 16. ISHIVARA. — *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 19, 1931, p. 499.
 17. MATSUYAMA. — *Sc. Rep. Tohoku Univ.*, 17, 1928, p. 783.
 18. P. PASCAL. — *Traité de Chimie minérale*, t. 12, 1934.
 19. H. SEIFERTH. — *Zeits. f. Krist.*, 67, 1928, p. 295 à 328.
 20. VOGEL. — *Zeits. f. Anorg. Chemie*, 75, 1912, p. 41.
 21. ZACHARIASEN. — *Zeits. Phys. Chem.*, 128, 1927, p. 39.
-

TABLE PAR NOMS D'AUTEURS

DES TRAVAUX ORIGINAUX PUBLIÉS DANS LE TOME LXXI

	Pages
T. CAMBON. — (Voir L. CAPDECOMME).	
L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN. — Propriétés optiques de divers cristaux métalliques.....	321
J. FARRAN. — (Voir L. CAPDECOMME).	
C. GAUDEFROY. — Sur un dispositif permettant de déterminer les propriétés de biréfringence des cristaux. Phasemètre.	306
G. JOURAVSKY. — Sur la composition minéralogique des arséniures cubiques.....	316
J. LAVAL. — Diffraction cristalline des rayons X par les ondes élastiques.....	116
P. OLMER. — Interactions photons-phonons et diffusion des rayons X dans l'aluminium.....	145
A.-J. ROSE. — Améliorations apportées à l'obtention des spectres Debye-Scherrer.....	15
G. SCHEIBLING. — Une nouvelle méthode d'analyse spectrale quantitative de précision.....	259

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES CONTENUES DANS LE TOME LXXI

ABRÉVIATIONS UTILISÉES DANS LA TABLE.

<i>Anal.</i>	Analyse.	<i>Minér.</i>	Minéralogique.
<i>Comp.</i>	Composition.	<i>Opt.</i>	Optique.
<i>Décomp.</i>	Décomposition.	<i>Prés.</i>	Présentation.
<i>Éch.</i>	Échantillon.	<i>Propr.</i>	Propriétés.
<i>I-R.</i>	Infra-rouge.	<i>Therm.</i>	Thermique.

A

Agitation thermique. — <i>Dans l'Al.</i> (P. OLMER).....	6
Agitation thermique. — <i>Diffraction des rayons X dans les clichés de Laue</i> (J. LAVAL).....	116
Agitation thermique. — <i>Diffraction des rayons X dans Al.</i> (P. OLMER).....	145
*Alliages. — <i>Prop. opt. de différentes phases</i> (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	321
Aluminium. — <i>Chaleur spécifique</i> (P. OLMER).....	246
Aluminium. — <i>Diffusion des rayons X par l'agitation thermique</i> (P. OLMER).....	145
Aluminium. — <i>Vitesse des ondes acoustiques</i> (P. OLMER).....	223
Aluminium (alliages d'). — <i>Prop. opt. de diverses phases</i> (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	324
Analyse spectrale. — <i>Quantitative</i> (G. SCHEIBLING).....	259
Analyse thermique. — <i>Minerais de fer oolithique</i> (S. CAILLÈRE et F. KRAUT).....	110
Antimoine (alliages d'). — <i>Prop. opt. de diverses phases</i> (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	322
Arc électrique. — <i>Pour anal. spectrale</i> (G. SCHEIBLING).....	279
Arséniures cubiques. — <i>Comp. minér.</i> (G. JOURAVSKY).....	316
Arsénoferrite. — <i>Comp. minér.</i> (G. JOURAVSKY).....	316
Autunite. — <i>Prés. éch.</i> (J. ORCEL).....	8

B-C

Biréfringence. — <i>Détermination rapide</i> (G. GAUDEFROY).....	306
Bronzes. — <i>Prop. opt. de diverses phases</i> (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	322

Calcite. — Dosage dans le gypse (C. DUVAL).....	112
— Prés. éch. (GEFFROY).....	10
Calcium. — Dosage en présence de Mg. (C. DUVAL).....	112
Carbonates alcalino-terreux. — Décomp. therm. de cristaux mixtes (G. CHAUDRON et R. FAIVRE).....	12
Chaleur spécifique. — Calcul pour Al. (P. OLMER).....	246
Chévenard (Thermobalance de). — Dosages automatiques (C. DUVAL).....	111
Chloantite. — Compos. minér. (G. JOURAVSKY).....	316
Chrome (alliages de). — Propr. opt. de diverses phases (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	323
Cobalt (alliages de). — Prop. opt. de Co_2Si (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	323
Cristaux mixtes. — Décomp. therm. de carbonates alcalino-terreux (G. CHAUDRON et R. FAIVRE).....	12
Cuivre (alliages de). — Propr. opt. de diverses phases (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	322

D-E-F

Debye-Scherrer (clichés). — Améliorations techniques (A.-J. ROSE).....	15
Dosages. — Par anal. spectrale (S. SCHEIBLING).....	279
Épitaxie. — Écarts angulaires dans l'orientation mutuelle (G. DEICHA).....	111
Épitaxie. — De ZnO sur les cristaux de carbonate (A.-J. ROSE).....	87
Étain (alliages d'). — Propr. opt. de diverses phases (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	322
Fer (alliages de). — Propr. opt. de diverses phases (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	322
Fer oolithique (minerais de). — Anal. therm. (S. CAILLÈRE et F. KRAUT).....	110

G-H-I-J-K-L-M

Gammaphone. — Prés. appareil (J. ORCEL).....	115
Gypse. — Dosage de la calcite (C. DUVAL).....	112
Laue (clichés de). — Diffraction par les ondes élastiques (J. LAVAL).....	116
Macles. — Conditions de cristallisation (G. DEICHA).....	13
Manganèse (alliages de). — Propr. opt. de diverses phases (L. CAPDECOMME, CAMBON et J. FARRAN).....	323
Microscope polarisant. — Prés. appareil (P. BORDET).....	111

N-O-P

Nickel (alliages de). — Propr. opt. de diverses phases (L. CAPDECOMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	323
Ondes acoustiques. — Vitesse de propagation dans Al. (P. OLMER).....	223
Ondes élastiques. — Diffraction des rayons X (J. LAVAL).....	116
— Diffraction des rayons X dans Al. (P. OLMER).....	145

Perles de cavernes. — Prés. éch. (M. DÉRIBÉRE).....	117
Phasemètre. — Détermination des propr. opt. des cristaux (G. GAU- DEFROY).....	30
Poudres (clichés de). — Améliorations techniques (A.-J. ROSE)....	17
Pouvoir rotatoire. — Détermination par nouveau dispositif (C. GAU- DEFROY).....	317

R-S

Rayons X. — Diffraction par les ondes élastiques (J. LAVAL).....	117
Rayons X. — Diffraction par les ondes acoustiques dans Al. (P. OLMER).....	14
Rayons X. — Technique des clichés Debye-Scherrer (A.-J. ROSE)...	17
Sanidine. — Prés. éch. (N. BOUBÉE).....	
Signe optique. — Détermination par nouveau dispositif (C. GAUDE- FROY).....	317
Silicium (alliages de) — Propr. opt. de diverses phases (L. CAPDE- COMME, T. CAMBON et J. FARRAN).....	322
Skutterudites. — Distinction d'avec smalline (G. JOURAVSKY).....	316
Smaltine. — Distinction d'avec skutterudites (G. JOURAVSKY).....	316

T-U-V-W-X-Y-Z

Tartrates neutres de Ca. — Déshydratation (T. POBEGUIN).....	
Tartrates neutres de Ca. — Étude aux rayons X et en I-R. (J. LE- COMTE, J. WYART et T. POBEGUIN).....	17
Thermobalance de Chévenard. — Dosages automatiques (C. DUVAL). 117	117
Uranium. — Fission spontanée dans l'écorce terrestre (C. MAUGUIN). 117	117
Zinc (carbonate de). — Dissociation (A.-J. ROSE).....	77
— (nitrate de). — Dissociation (A.-J. ROSE).....	88
— (oxyde de). — Catalytique, étude aux rayons X (A.-J. ROSE)...	88

Le secrétaire-gérant : Ph. OLMER.

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE MINÉRALOGIE
ET DE CRISTALLOGRAPHIE

